

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 DEC 2004
WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 53 328.1

Anmeldetag:

14. November 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verwendung von Naphthalin-1,8-
dicarbonsäuremonoimiden

IPC:

C 07 D, C 09 K, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holß

BEST AVAILABLE COPY

Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden zum Schutz von organischem Material vor der schädigenden Einwirkung von Licht.

- 10 Belebtes und unbelebtes organisches Material, wie beispielsweise menschliche oder tierische Haut, menschliche oder tierische Haare, Lebensmittel, Parfums, Kosmetika, Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke, photographische Emulsionen, photographische Schichten etc. ist in vielen Fällen empfindlich gegenüber der schädigenden Einwirkung von Licht, insbesondere gegenüber dem im Tageslicht enthaltenen Anteil an ultravioletter (UV) Strahlung. Verantwortlich für die Schädigung können der UVA-Anteil der UV-Strahlung, d. h. der Bereich von oberhalb 320 bis 400 nm, der UVB-Anteil der UV-Strahlung, d. h. der Bereich von 280 bis 320 nm sowie die noch kurzwelligeren Anteile der UV-Strahlung sein. Es besteht daher nach wie vor ein großer Bedarf an neuen Substanzen, die wirksam vor einer solchen schädigenden Einwirkung schützen. Dabei müssen die eingesetzten Substanzen zunehmend ein komplexes Anforderungsprofil erfüllen, das genau auf die jeweilige Natur des zu schützenden organischen Materials und die Umstände, unter denen der Schutz erwünscht ist, angepasst ist.

- Es ist bekannt, dass sich die mechanischen, chemischen und/oder ästhetischen Eigenschaften von organischem Material, insbesondere von Kunststoffen, unter der Einwirkung von Licht, verschlechtern können. Diese Verschlechterung zeigt sich üblicherweise als Vergilbung, Verfärbung, Rissbildung oder Versprödung des Materials. Ein wichtiges Einsatzgebiet für Lichtstabilisatoren ist daher der Schutz von Kunststoffen. Kunststoffbehälter und Kunststofffolien finden z. B. in großem Umfang als Verpackungsmaterialien Verwendung. Aus ästhetischen Gründen gewinnen zunehmend Kunststoffe mit einer hohen Lichttransmission im sichtbaren Wellenlängenbereich von 400 bis 750 nm als Verpackungsmaterialien an Bedeutung. Jedoch sind transparente, gegebenenfalls leicht gefärbte Kunststoffe im Allgemeinen für die im Tageslicht enthaltenen Anteile an UV-Strahlung durchlässig, so dass unter der Einwirkung von Licht sowohl das Verpackungsmaterial als auch die verpackten Produkte altern. Je nach Inhalt zeigt sich die negative Veränderung des verpackten Inhalts beispielsweise in einer Veränderung des Aussehens wie Vergilbung und Verfärbung, in einer Änderung des Geschmacks und/oder des Geruchs und/oder im Abbau von Inhaltsstoffen. Bei Lebensmitteln, Parfums, Kosmetika kann die Haltbarkeit stark verringert werden. Die dem Kunststoff von Verpackungen zugefügten Stabilisatoren sollen daher einen zufriedenstellenden Schutz sowohl des Kunststoffs selbst als auch des verpackten Produkts gegen lichtinduzierte Alterungsvorgänge bewirken. Kunststoffe werden auch weit verbreitet in Kombination mit Glas in Verbundwerkstoffen, die im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind, eingesetzt. Solche Verbundsysteme finden z. B. in Auto-

2

mobilscheiben Verwendung. Im zunehmenden Maße sollen solche Automobilverscheidungen Strahlung im Wellenlängenbereich unterhalb 400 nm absorbieren, um beispielsweise den Innenraum des Autos und die Insassen vor UV-Strahlung zu schützen.

- 5 Die GB 1,003,083 beschreibt 4-Alkoxy-naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide sowie deren Verwendung als optische Aufheller für Textilien. Die Textilien können aus natürlichen oder künstlichen Fasern, die Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril oder Polyvinylalkohole enthalten, bestehen.
- 10 Die EP 0682145 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung des Sonnenschutzfaktors bei Textilien, bei dem man die textile Faser mit einer Zusammensetzung behandelt, die wenigstens einen optischen Aufheller enthält, der im Wellenlängenbereich von 280 – 400 nm absorbiert. Neben einer Vielzahl weiterer Verbindungen werden als geeignete optische Aufheller formelhaft Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide genannt, die in
- 15 4- und/oder 5-Stellung eine C₁-C₄-Alkoxy-, SO₃M- (worin M u. a. für H, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-C₁-C₄-alkylammonium steht) oder NHCO-C₁-C₄-Alkylgruppe tragen. Als einzig konkrete 4-substituierte Verbindung ist die 4-Methoxyverbindung offenbart. Ausführungsbeispiele für diese Verbindungsklasse fehlen.
- 20 Die EP 0263705 beschreibt die Verwendung von Naphthalintetra-carbonsäure oder ihren Derivaten als Lichtschutzmittel in thermoplastischen Polyesterharzzusammensetzungen, wobei als zusätzliche Komponente unter Anderem auch Naphthalinmonoimide eingesetzt werden können. Die Imidgruppe der Monoimide kann an die 1,8-Position,
- 25 2,3-Position oder 3,4-Position des Naphthalinrings gebunden sein. Der Naphthalinring ist unsubstituiert oder kann bis zu 6 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Halogen, Hydroxyl, Amino, Nitro, Cyano, Sulfonsäure oder Metallsalzen davon, gegebenenfalls substituiertem Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkenyl, gegebenenfalls substituiertem Aralkyl und gegebenenfalls substituiertem Alkylaralkyl. Vorzugsweise
- 30 trägt der Naphthalinring der Naphthalinmonoimide keine Substituenten.
- Die EP 0335595 beschreibt thermoplastische Polyesterzusammensetzungen, die als UV-Absorber eine Diimidverbindung sowie gegebenenfalls zusätzlich ein Naphthalinmonoimid enthalten. Die Imidgruppe des Monoimids kann an die 1,2-Position, 1,8-
- 35 Position oder 2,3-Position des Naphthalinrings gebunden sein. Der Naphthalinring kann bis zu 6 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Halogen, Carboxyl oder einem Ester davon, Hydroxyl, -O-C(=O)CH₃, Amino, Nitro, Cyano, Sulfonsäure oder einem Metallsalz davon, gegebenenfalls substituiertem Alkoxyl, gegebenenfalls substituierten aliphatischen Gruppen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Gruppen.
- 40

Die JP1024852 beschreibt die Verwendung von gegebenenfalls substituierten Naphthalindi- und tetracarbonsäuren oder deren Estern, Imiden und Anhydriden als Licht-

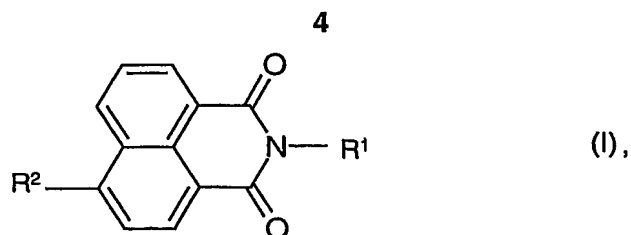
schutzmittel für Polyamidharze. Die Polyamidharze können als Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel eingesetzt werden.

5 Die JP-7247978 beschreibt Aufheller-Zusammensetzungen für synthetische Fasern, die eine Mischung aus 4-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden und gegebenenfalls Alkyl-Naphthalinsulfonaten enthalten. Das Gemisch enthält Naphthalincarbonsäuremonoimide, in denen der Substituent in 4-Position eine Niederalkoxy-, eine unsubstituierte Phenoxy- oder Benzyloxygruppe ist und Verbindungen, in denen
10 der Substituent in 4-Position eine Alkylthio-, Phenylthio- oder Benzylthiogruppe ist. Das Imdistickstoffatom kann jeweils mit einem Wasserstoffatom, einer Alkyl- oder Hydroxygruppe substituiert sein. Ein wesentlicher Nachteil der beschriebenen Niederalkoxy- bzw. mit unsubstituiertem Phenoxy substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide ist ihre geringe Kompatibilität mit Kunststoffen.

15 Die aus dem Stand der Technik bekannten Lichtstabilisatoren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Ein wesentlicher Nachteil ist die häufig zu geringe Dauer der Schutzwirkung, da die bekannten Lichtstabilisatoren oft eine zu geringe UV-Stabilität aufweisen. Ein weiterer Nachteil ist, dass viele bekannte Lichtstabilisatoren eine deutlich wahrnehmbare Eigenfarbe im sichtbaren Wellenlängenbereich haben, so dass ein mit
20 diesen Lichtstabilisatoren stabilisierter Kunststoff schwach gelb eingefärbt erscheint. Außerdem vermögen viele Lichtstabilisatoren nicht den langwelligeren Anteil der UVA-Strahlung herauszufiltern. Viele Lichtschutzmittel weisen eine geringe Löslichkeit im Anwendungsmedium auf. Die daraus resultierende Kristallisation des Lichtschutzmittels kann eine Trübung des Polymers bewirken. Weitere Nachteile sind die häufig
25 schlechte synthetische Zugänglichkeit der Lichtstabilisatoren, deren unzureichende Formulierbarkeit, deren geringe Sublimationsfestigkeit und/oder deren geringe Migrationssechtheit. Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Stabilisatoren und Stabilisatorzusammensetzungen, die verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen und/oder leichter herstellbar sind.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Stabilisatoren bereitzustellen, die sich als UV-Absorber zum Schutz von organischem Material wie beispielsweise Kunststoffe, Kunststoffdispersionen, Lacke, photographische Emulsionen, photographische Schichten, menschliche oder tierische Haut, menschliche oder tierische
35 Haare, Lebensmittel etc. über einen längeren Zeitraum eignen. Die Stabilisatoren sollen vorzugsweise mit hoher Extinktion im UVA-Bereich, insbesondere auch im langwelligeren UVA-Bereich oberhalb 360 nm, absorbieren, photostabil und/oder thermostabil sein und keine oder nur eine geringe Eigenfarbe im sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen.

40 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I



worin

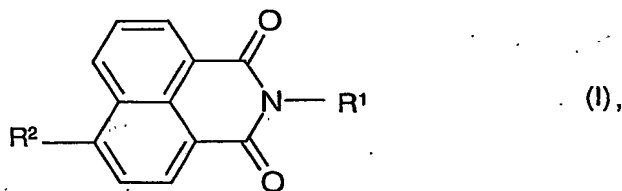
R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl steht; und

R² für einen Rest steht, der wenigstens ein π -Elektronensystem mit einem Kohlenstoffatom und wenigstens einem weiteren unter Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgewählten Atom enthält; unter der Maßgabe, dass der Rest wenigstens ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom aufweist;

organisches Material vor der schädigenden Einwirkung von Licht schützt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I zum Schutz von organischen Material vor der schädigenden Einwirkung von Licht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel I



worin

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, steht, wobei die zwei zuletzt genannten Reste jeweils unsubstituiert sind oder eine, zwei, drei, vier oder fünf C₁-C₄-Alkylgruppe tragen; und

R² für Cyano, -C(O)NR⁵R^{5a} oder Phenyl oxy steht, das einen, zwei, drei, vier oder fünf C₁-C₁₂-Alkylgruppen trägt; und

R⁵ und R^{5a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Hydroxy, Carboxy und Cyano.

Für den Zweck der Erläuterung der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Vorzugsweise handelt es sich um geradket-

5

tiges oder verzweigtes C₁-C₃₀-Alkyl, insbesondere um C₁-C₂₀-Alkyl und ganz besonders bevorzugt C₁-C₁₂-Alkyl. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl, Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl.

Der Ausdruck Alkyl umfasst auch Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-, -S-, -NR³-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, d.h. die Termini der Alkylgruppe werden durch Kohlenstoffatome gebildet.

Die vorstehenden Ausführungen gelten auch für Alkoxy und Alkylamino.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen, die in Abhängigkeit von der Kettenlänge eine oder mehrere Doppelbindungen tragen können. Bevorzugt sind C₂-C₂₀-, besonders C₂-C₁₀-Alkenylgruppen, wie Vinyl, Allyl oder Methallyl. Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst auch substituierte Alkenylgruppen, welche z. B. 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten tragen können. Geeignete Substituenten sind z. B. Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Nitro, Cyano, Halogen, Amino, Mono- oder Di-(C₁-C₂₀-Alkyl)amino.

Der Ausdruck "Cycloalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₃-C₈-Cycloalkylgruppen wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, insbesondere C₅-C₈-Cycloalkyl. Die Cycloalkylgruppen können im Falle einer Substitution einen oder mehrere, beispielsweise eine, zwei, drei, vier oder fünf C₁-C₆-Alkylgruppen tragen.

C₅-C₈-Cycloalkyl, das unsubstituiert ist oder eine oder mehrere C₁-C₆-Alkyl tragen kann, steht beispielsweise für Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl.

6

Der Ausdruck "Aryl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste, die unsubstituiert oder substituiert sein können. Der Ausdruck "Aryl" steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Duryl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, CONR⁴R^{4a}, CO₂R⁴, Arylazo und Heteroarylazo, wobei Arylazo und Heteroarylazo ihrerseits unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Reste tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und Cyano.

Aryl, das unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Reste trägt, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und Cyano steht beispielsweise für 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert-butylphenyl und 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl.

Der Ausdruck "Heterocycloalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung nichtaromatische, ungesättigte oder vollständig gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 5 bis 8 Ringatomen, vorzugsweise 5- oder 6 Ringatomen, in denen 1, 2 oder 3 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und einer Gruppe -NR³ ersetzt sind und das unsubstituiert ist oder mit einer oder mehreren, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 C₁-C₆-Alkylgruppe substituiert ist. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Dihydrothien-2-yl, Tetrahydrofuran-2-yl, Tetrahydropyran-2-yl, 1,2-Oxazolin-5-yl, 1,3-Oxazolin-2-yl und Dioxanylen genannt.

Der Ausdruck "Heteroaryl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische, ein- oder mehrkernige Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl,

1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, tragen können. Die Substituenten sind ausgewählt unter C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy und Cyano

5

10

Über ein Stickstoffatom gebundene 5- bis 7-gliedrige Heterocycloalkyl- oder Heteroarylreste, die gegebenenfalls weitere Heteroatome enthalten, stehen beispielsweise für Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Pyrrolidin, Pyrazolin, Pyrazolidin, Imidazolin, Imidazolidin, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Piperidin, Piperazin, Oxazol, Isooxazol, Thiazol, Isothiazol, Indol, Chinolin, Isochinolin oder Chinaldin.

15

Erfindungsgemäß umfasst der Rest R^2 wenigstens ein π -Elektronensystem mit einem Kohlenstoffatom und wenigstens einem weiteren unter Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgewählten Atom. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl π -Elektronensysteme mit lokalisierten wie auch mit delokalisierten π -Bindungen. Zu den π -Elektronensystemen mit delokalisierten π -Bindungen zählen aromatische Verbindungen, heteroaromatische Verbindungen und Polyene. Ein π -Elektronensystem ist allgemein nur bei mehratomigen Gruppen möglich.

20

Beispiele für π -Elektronensysteme aus Kohlenstoffatomen sind Gruppen mit einer oder mehreren $C=C$ -Doppelbindungen wie in Alkenyl, Cycloalkenyl oder Aryl und Gruppen mit wenigstens einer $C\equiv C$ -Dreifachbindungen wie in Alkinyl oder Cycloalkinyl. Beispiele für Gruppen mit einem π -Elektronensystem mit wenigstens einem Kohlenstoffatom und wenigstens einem weiteren unter Sauerstoff und Stickstoff ausgewählten Atom sind entsprechende Heteroaryle, die Carbonylgruppe, beispielsweise die Ketogruppe oder Aldehydgruppe, die Carboxygruppe sowie die Carboxylatgruppe, die Estergruppe, die Amidgruppe und die Anhydridgruppe, Gruppen mit einer $C=N$ -Doppelbindung wie in Iminen und Gruppen mit einer $C\equiv N$ -Dreifachbindungen wie in Nitrilen. Selbstverständlich kann R^2 mehrere π -Elektronensysteme enthalten, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter den zuvor genannten Gruppen. Vorzugsweise enthält R^2 nur ein π -Elektronensystem.

30

35

40

Unter dem Ausdruck "worin R^2 für einen Rest steht, der wenigstens ein π -Elektronensystem mit einem Kohlenstoffatom und wenigstens einem weiteren unter Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgewählten Atom enthält; unter der Maßgabe, dass der Rest wenigstens ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom aufweist", versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass R^2 wenigstens ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, d. h., wenigstens ein Heteroatom, beispielsweise ein oder zwei Heteroatome, aufweist. Das Heteroatom kann z. B. ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom sein. Das Heteroatom kann prinzipiell in beliebiger Position in R^2 vorhanden sein. Das Heteroatom kann beispielsweise Bestandteil des π -Elektronensystems sein. Das π -Elektronensystem kann auch nur aus Kohlenstoffatomen bestehen, so dass das Heteroatom an anderer Position in R^2 enthalten sein muss. R^2 kann

über ein Kohlenstoffatom oder über ein Heteroatom, beispielsweise ein Sauerstoffatom, an das Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimidgerüst gebunden sein.

5 Eine erste bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von wenigstens einer Verbindung I, worin

- 10 R^1 für C_1 - C_{30} -Alkyl steht, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-, -S-, -NR³-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, und/oder das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten substituiert ist, die ausgewählt sind unter Cyano, Amino, Hydroxy, Carboxyl, Aryl, Heterocycloalkyl oder Heteroaryl, wobei die Aryl-, Heterocycloalkyl- und Heteroarylgruppen unsubstituiert sind oder einen oder mehrere, unabhängig voneinander unter C_1 - C_{18} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten tragen; oder
- 15 R^1 für C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht, das unsubstituiert ist oder eine oder mehrere C_1 - C_6 -Alkylgruppen trägt; oder
- R^1 für 5- bis 8-gliedriges Heterocycloalkyl steht, das unsubstituiert ist oder eine oder mehrere C_1 - C_6 -Alkylgruppen trägt; oder
- 20 R^1 für Aryl oder Heteroaryl steht, wobei Aryl oder Heteroaryl unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Reste tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyano, CONR⁴R^{4a}, CO₂R⁴, Arylazo und Heteroarylazo, wobei Arylazo und Heteroarylazo ihrerseits unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Reste tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und Cyano;
- 25 R^3 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht; und
- R^4 und R^{4a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy und Cyano.

30 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^1 für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl steht, wobei die zwei zuletzt genannten Reste jeweils unsubstituiert sind oder eine, zwei, drei, vier oder fünf C_1 - C_4 -Alkylgruppe tragen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen I, worin R^1 für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, speziell Cyclohexyl steht, das unsubstituiert ist oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe trägt oder R^1 für Phenyl steht, das unsubstituiert ist oder eine, zwei oder drei C_1 - C_4 -Alkylgruppen trägt. Wenn Phenyl zwei oder drei C_1 - C_4 -Alkylgruppen trägt, so sind zwei davon vorzugsweise in 2- und 6-Position gebunden.

40 Wenn R^1 für einen Alkylrest steht, der wenigstens einen Heterocycloalkylsubstituenten oder einen Heteroarylsubstituenten aufweist, so handelt es sich vorzugsweise um ein über ein Stickstoffatom an den Alkylrest gebundenes 5- bis 7-gliedriges Heterocycloalkyl oder um ein über ein Stickstoffatom an den Alkylrest gebundenes 5- bis 7-gliedriges Heteroaryl.

Der Rest R^1 steht beispielsweise für 2-Ethylhexyl, Cyclohexyl, 4-tert-Butylcyclohexyl, Phenyl, 2,6-Diisopropylphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl.

- 5 Ein charakteristisches Merkmal der Verbindungen I ist der Rest R^2 mit wenigstens einem π -Elektronensystem und wenigstens einem Heteroatom. Das π -Elektronensystem kann ein oder mehrere, beispielsweise ein oder zwei Heteroatome enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das π -Elektronensystem wenigstens ein Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom als Heteroatom. Der Rest R^2 ist dann vorzugsweise über ein Kohlenstoffatom des π -Elektronensystems an das Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid-Gerüst gebunden. Der die Verbindung I charakterisierende Rest R^2 steht insbesondere für Cyano oder $-C(O)NR^5R^{5a}$, worin R^5 und R^{5a} die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. Vorzugsweise stehen R^5 und R^{5a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere jeweils für Wasserstoff.

- 10 Verbindungen I, worin R^2 für Cyano steht, werden im Folgenden auch als Verbindungen I-A bezeichnet. Verbindungen I, worin R^2 für $-C(O)NR^5R^{5a}$ steht, worin R^5 und R^{5a} die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen, werden im Folgenden auch als Verbindungen I-B bezeichnet.

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das π -Elektronensystem nur Kohlenstoffatome, d. h. das Heteroatom ist kein Bestandteil des π -Elektronensystems. Vorzugsweise ist dann das π -Elektronensystem über ein Heteroatom an das Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid-Gerüst gebunden. Ein geeignetes Heteroatom ist insbesondere Sauerstoff. Der Rest R^2 steht dann vorzugsweise für Phenoxy, das einen, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten trägt. Substituenten des Phenoxyrestes sind vorzugsweise ausgewählt unter C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, $-COOR^6$, $-SO_3R^6$, Halogen, Hydroxy, Carboxy, Cyano, $-CONR^5R^{5a}$ und $-NHCOR^5$, worin R^5 , R^{5a} und R^6 die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen. Besonders bevorzugte Alkylsubstituenten sind C_1 - C_{10} -Alkylreste, insbesondere C_3 - C_{10} -Alkylreste. Insbesondere sind die Substituenten am Phenylring ausgewählt unter solchen, die nur Kohlenstoffatome enthalten, so dass der Rest R^2 nur 1 Heteroatom enthält. In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung trägt die Phenoxygruppe in 4-Position eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, insbesondere eine C_3 - C_{10} -Alkylgruppe, wie Isopropyl, 1,1-Dimethylpropyl (tert-Pentyl) oder 1,1,3,3-Tetramethylbutyl (tert-Octyl).

- 35 Verbindungen I, worin R^2 für substituiertes Phenoxy steht, werden im Folgenden auch als Verbindungen I-C bezeichnet.

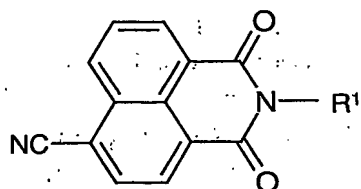
Unter den Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden I sind solche ganz besonders bevorzugt, worin R^1 und R^2 in Kombination die nachfolgend angegebenen Bedeutungen:

10

- R^1 C_1 - C_{12} -Alkyl, speziell C_1 - C_{10} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, das unsubstituiert ist oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe trägt, speziell Cyclohexyl, das unsubstituiert ist oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe trägt, oder Phenyl, das unsubstituiert ist oder eine, zwei oder drei C_1 - C_4 -Alkylgruppe trägt; und
- 5 R^2 Cyano, $-C(O)NH_2$ und Phenyl, das eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_3 - C_{10} -Alkylgruppe trägt.

Geeignete Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I sind beispielsweise 4-Cyano-*N*-(cyclohexyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, 4-Cyano-*N*-(4-tert-butylcyclohexyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, 4-Cyano-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, 4-Cyano-*N*-(phenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, 4-Cyano-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, 4-Aminocarbonyl-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-tert-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-isopropyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-tert-pentylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(Phenyl)-4-(4-tert-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(Phenyl)-4-(4-isopropylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(Phenyl)-4-(4-tert-pentylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(2-Ethylhexyl)-4-(4-tert-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(2-Ethylhexyl)-4-(4-isopropylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid, *N*-(2-Ethylhexyl)-4-(4-tert-pentylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid und *N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-4-(4-tert-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid.

Die Verbindungen der Formel I-A



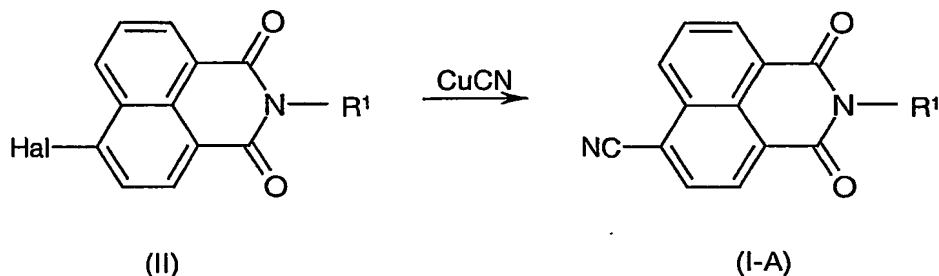
worin

R^1 die zuvor genannten geeigneten und bevorzugten Bedeutungen aufweist

können beispielsweise durch Umsetzung von 4-Halogennaphthalin-1,8-dicarbonsäureimiden II mit Kupfer(I)-cyanid gemäß Schema 1 hergestellt werden.

11

Schema 1:



5 In Schema 1 steht Hal für Halogen, beispielsweise Fluor, Brom, Chlor oder Iod, insbesondere Brom oder Iod. R¹ weist die zuvor genannten Bedeutungen auf. Vorzugsweise steht R¹ für C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, wobei die zwei zuletzt genannten Reste jeweils unsubstituiert sind oder eine, zwei, drei, vier oder fünf C₁-C₄-Alkylgruppen tragen.

10 Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in einem organischen stickstoffhaltigen Lösungsmittel, das unter den Reaktionsbedingungen inert ist. Geeignete organische stickstoffhaltige Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Stickstoffheterocyclen wie Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin oder 4-Methylpyridin, Chinolin oder Isochinolin, N,N-Dialkylcarbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid oder N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon.

15 In der Regel erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittels, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40 °C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels und insbesondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels.

20 Üblicherweise setzt man die Verbindung II und das Kupfer(I)-cyanid annähernd äquimolar ein. Es kann jedoch auch von Vorteil sein, einen der beiden Reaktionspartner im Überschuss einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man das Kupfer(I)-cyanid im Überschuss, bezogen auf die Verbindung II, ein.

25 Es kann auch von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart von Metalliodiden, vorzugsweise Übergangsmetalliodiden und insbesondere Kupfer(I)-iodid durchzuführen.

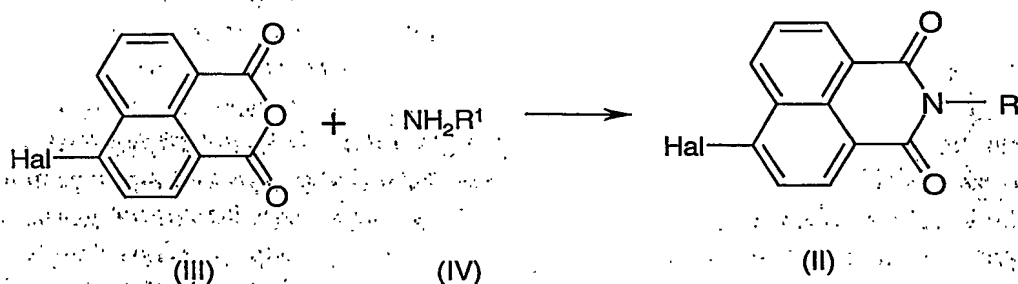
30 Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in der Regel mit Wasser verdünnt und das Produkt wird durch Filtration isoliert. Gegebenenfalls kann das Produkt in üblicher Weise, beispielsweise durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

35 Zur Entfernung der Kupfer-Salze, vor allem der Kupfer(I)-Salze aus dem Produkt kann es vorteilhaft sein, die Salze durch Oxidation in wässriger Lösung, z.B. mit Wasserstoffperoxid oder Eisen(III)-Salzen, in Kupfer(II)-Salze zu überführen und das Produkt anschließend durch Extraktion mit einem organischen, nicht mit Wasser mischba-

ren Lösungsmittel zu isolieren. Weiterhin können Kupfersalze durch Behandeln mit wässrigen Lösungen von komplexierenden Reagenzien, z.B. Ammoniak, organische Mono- oder Diamine, löslichen Cyanid-Salzen, entfernt werden. Alternativ ist es möglich, das Produkt mit organischen Lösungsmitteln, z.B. chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan oder Ketonen wie Aceton, z.B. mit Hilfe einer Soxhlet Apparatur, aus dem Rohprodukt zu extrahieren.

Die 4-Halogennaphthalin-1,8-dicarbonsäureimide II lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von 4-Halogennaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydriden III mit einem primären Amin IV gemäß der in Schema 2 dargestellten Reaktionssequenz herstellen.

Schema 2:



In Schema 2 steht Hal für Halogen, beispielsweise Fluor, Brom, Chlor oder Iod, insbesondere Brom oder Iod und R¹ weist die zuvor genannten Bedeutungen auf.

Gegebenenfalls führt man die Umsetzung nach Schema 2 in Gegenwart eines Katalysators durch. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Lewis-Säuren, wie Metallionen in Form ihrer Salze, beispielsweise Zn(II)-acetat, Brönstedt-Säuren, wie organische Carbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Adipinsäure oder Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Brönstedt-Basen, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder Mischungen von Brönstedt-Basen und Brönstedt-Säuren.

Die Umsetzung wird üblicherweise in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise stickstoffhaltige Lösungsmittel, z. B. aromatische Stickstoffheterocyclen wie Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, Chinolin oder Isochinolin, N,N-Dialkylcarbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon oder aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol.

In der Regel erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittels, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und insbesondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels.

13

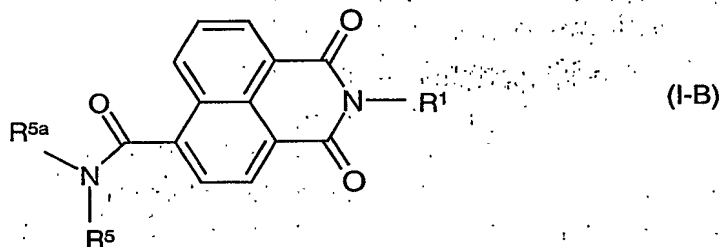
Üblicherweise setzt man die Verbindung III und das Amin IV annähernd äquimolar ein. Es kann jedoch auch von Vorteil sein, einen der beiden Reaktionspartner im Überschuss einzusetzen.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, das bei der Umsetzung entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, beispielsweise mit einem Wasserabscheider.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und das Produkt durch Filtration isoliert. Gegebenenfalls kann das Produkt in
10 üblicher Weise, beispielsweise durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

- Die 4-Halogennaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydride III sind literaturbekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Für Brom-Derivate, siehe z.B. Graebe, Guinsbourg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1903, 327, 86 oder Rule, Thompson, *J. Chem. Soc.* 1937, 1764. Für die Chlor-Derivate siehe z.B.: Xuhong, Shengwu, *J. Chem. Eng. Data* 1988, 33, 528-529.
15

Die Verbindungen I-B,
20



worin

- R¹ die zuvor genannten Bedeutungen aufweist; und
25 R⁵ und R^{5a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Hydroxy, Carboxy und Cyano;

- 30 können beispielsweise durch Hydrolyse der Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I-A hergestellt werden. Im Fall, dass R⁵ und R^{5a} für von Wasserstoff verschiedene Reste stehen, schließt sich eine Alkylierung der 4-Aminocarbonylverbindung I-B an.

- Die Hydrolyse kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck erfolgen. Die Hydrolyse lässt sich durch erhöhten Druck, erhöhte Temperatur und/oder durch Zugabe eines Katalysators beschleunigen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Hydrolyse in Gegenwart eines Katalysators. Geeignete Katalysatoren sind Übergangsmetall-oxide, beispielsweise Eisenoxide, konzentrierte Säuren wie Schwefelsäure oder Phos-
35

phorsäure oder Wasserstoffperoxid in basischem Lösung. Bei Verwendung von konzentrierten Säuren als Katalysatoren können diese auch gleichzeitig als Lösungsmittel fungieren. Vorzugsweise verwendet man Schwefelsäure als Katalysator.

- 5 Üblicherweise erfolgt die Hydrolyse bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Gemischs, beispielsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 90 °C.

- 10 Verbindungen der Formel I-B, worin R^5 und/oder R^{5a} von Wasserstoff verschieden sind, können beispielsweise erhalten werden, indem man eine Verbindung I-B, worin R^5 und R^{5a} für Wasserstoff stehen, zunächst

(a) mit einem Alkylierungsmittel

- 15 R^5-L (V)

worin R^5 die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und L für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht, umsetzt und gegebenenfalls das in Schritt a erhaltene monoalkylierte Reaktionsprodukt

- 20 (b) mit einem Alkylierungsmittel

$R^{5a}-L$ (VI)

- 25 umsetzt, worin R^{5a} die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und L für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht.

- 30 Beispiele für eine geeignete, nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe L sind Halogenid, vorzugsweise Chlorid, Bromid oder Iodid, Sulfat, C_1-C_{18} -Alkylsulfonyloxy, C_1-C_{18} -Halogenalkylsulfonyloxy, C_1-C_{18} -Alkoxysulfonyloxy, oder Phenylsulfonyloxy, worin der Phenylrest gegebenenfalls mit Halogen, Nitro oder C_1-C_6 -Alkyl ein- oder mehrfach, substituiert ist wie Phenylsulfonyloxy, p-Toluolsulfonyloxy, p-Chlorphenylsulfonyloxy, p-Bromphenylsulfonyloxy oder p-Nitrophenylsulfonyloxy.

- 35 Üblicherweise führt man die Alkylierung in Gegenwart einer Base durch. Als Base kommen grundsätzlich alle Verbindungen in Betracht, die in der Lage sind, das Amidstickstoffatom zu deprotonieren. Geeignete Basen sind z.B. Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Cäsiumcarbonat oder Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid.
- 40

15

Die Base kann in substöchiometrischer, überstöchiometrischer oder äquimolarer Menge, bezogen auf die Verbindung I-B, eingesetzt werden. Vorzugsweise setzt man wenigstens eine äquimolare Menge an Base, bezogen auf die Verbindung I-B ein.

- 5 Die Umsetzung der Verbindungen I-B mit R^5 und R^{5a} = Wasserstoff mit dem Alkylierungsmittel (V) wird vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzungen verwendet man – je nach Temperaturbereich – aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Toluol, Xylol, chlorierte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie
- 10 Dichlormethan, Chlorbenzol, offenkettige Dialkylether wie Diethylether, Di-n-propylether, Methyl-tert-butylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Glykoether wie Dimethylglykoether oder Gemische dieser Lösungsmittel.

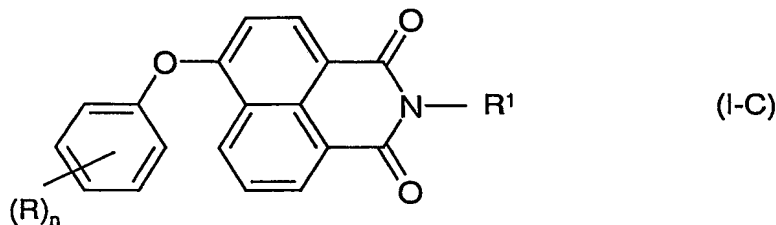
- Es kann vorteilhaft sein, die Umsetzung in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators durchzuführen, insbesondere bei der Verwendung von anorganischen Basen, die im Reaktionsmedium schlecht löslich sind. Als Phasentransferkatalysatoren kommen hierbei beispielsweise quartäre Ammoniumsalze oder Phosphoniumsalze in Betracht. Geeignete quartäre Ammoniumsalze umfassen Tetraalkyl- (C_1-C_{18}) -ammoniumchloride, -bromide, -fluoride und -tetrafluoroborate wie Tetraethylammoniumchlorid, Tetrabutyl-
- 20 ammoniumbromid, Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, Benzyltrialkyl- (C_1-C_{18}) -ammoniumchloride, -bromide, fluoride, beispielsweise Benzyltriethylammoniumchlorid. Geeignete Phosphoniumsalze sind Tetraalkyl- (C_1-C_{18}) -phosphoniumchloride oder -bromide wie Tetrabutylphosphoniumbromid oder Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -bromid. Weitere geeignete Phasentransfer-
- 25 katalysatoren sind Kronenether, beispielsweise 18-Krone-6.

Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittel.

- 30 Die Umsetzung der erhaltenen Verbindung I-B mit $R^5 \neq$ Wasserstoff mit dem Alkylierungsmittel VI zur Herstellung von Verbindungen mit R^5 und $R^{5a} \neq$ Wasserstoff erfolgt in Anlehnung an das zuvor beschriebene Verfahren zur Herstellung von Verbindungen I-B mit $R^5 \neq$ Wasserstoff. Bezüglich geeigneter Basen, Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen wird auf das zuvor Gesagte Bezug genommen.

35

Verbindungen der Formel I-C



worin

R^1 die zuvor genannten Bedeutungen aufweist,

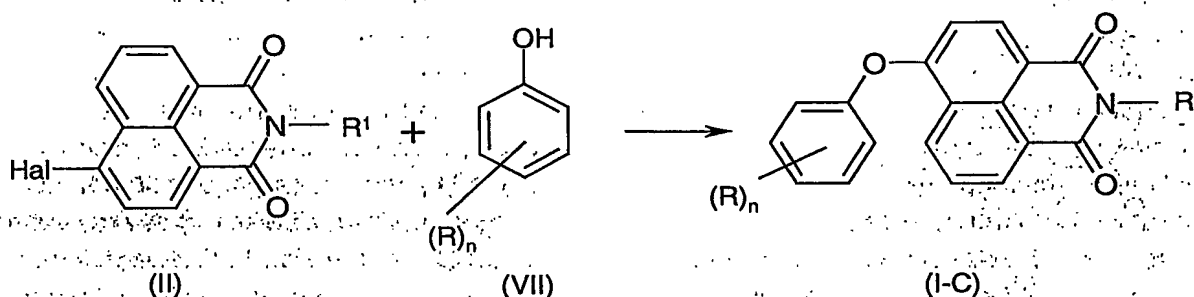
R für gleiche oder verschiedene C_1 - C_{12} -Alkylgruppen steht; und

5 n für 1, 2, 3, 4, oder 5 steht;

lassen sich beispielsweise durch Umsetzung einer Verbindung II mit einem Phenol VII gemäß der in Schema 3 gezeigten Reaktionssequenz erhalten.

10

Schema 3:



15 In Schema 3 steht Hal für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor oder Chlor. R , n und R^1 weisen die zuvor genannten Bedeutungen, vorzugsweise die bevorzugten Bedeutungen, auf.

20 Vorzugsweise führt man die Umsetzung der Verbindung II mit der Verbindung VII in Gegenwart einer Base durch. Geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Cäsiumcarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallhydrogencarbonate wie Lithiumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Cäsiumhydrogencarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid, Alkali- und Erdalkalimetallhydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid. Geeignete organische Basen sind beispielsweise tertiäre Amine wie Trialkylamine, z. B. Triethylamin, tri- n -Propylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, cycloaliphatische Amine wie N,N-Dimethylcyclohexylamin, cyclische Amine wie N-Methylpyrrolidin, N-Ethylpiperidin, Diazabicycloundecen, Diazabicyclooctan, aromatische Stickstoffheterocyclen wie Pyridin, α -, β - oder γ -Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin, Chinolin, Chinazolin, Chinoxalin, p-Dimethylaminopyridin, Pyrimidin und dergleichen.

35 Bei im Reaktionsmedium schlecht löslichen Salzen kann es von Vorteil sein, die Umsetzung in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators durchzuführen. Als Phasentransferkatalysatoren kommen hierbei beispielsweise quartäre Ammoniumsalze oder Phosphoniumsalze in Betracht. Geeignete quartäre Ammoniumsalze umfassen Tetraalkyl- $(C_1$ - $C_{18})$ -ammoniumchloride, -bromide, -fluoride und -tetrafluoroborate wie

5 Tetraethylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumiodid, Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat, Benzyltrialkyl-(C₁-C₁₈)-ammoniumchloride, -bromide, fluoride, beispielsweise, Benzyltriethylammoniumchlorid. Geeignete Phosphoniumsalze sind Tetraalkyl-(C₁-C₁₈)-phosphoniumchloride oder -bromide wie Tetrabutylphosphoniumbromid oder Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -bromid. Weitere geeignete Phasentransferkatalysatoren sind Kronenether, beispielsweise 18-Krone-6.

10 Die Umsetzung wird üblicherweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise stickstoffhaltige Lösungsmittel wie aromatische Stickstoffheterocyclen wie Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin 4-Methylpyridin, Isochinolin oder Chinolin, N,N-Dialkylcarbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon oder aromatische Lösungsmittel wie Xylol oder Toluol.

15 In der Regel erfolgt die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Lösungsmittels, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und insbesondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels.

20 Üblicherweise setzt man die Verbindung II und das Phenol VII annähernd äquimolar ein. Es kann jedoch auch von Vorteil sein, einen der beiden Reaktionspartner im Überschuss einzusetzen.

25 Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in der Regel abgekühlt, gegebenenfalls mit Wasser verdünnt und das Produkt durch Filtration isoliert. Gegebenenfalls kann das Produkt in üblicher Weise, beispielsweise durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

30 Die Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide der Formel I vermögen vorzugsweise im Wellenlängenbereich unterhalb 400 nm, insbesondere unterhalb 390 nm zu absorbieren. Vorzugsweise ist die Transmission des stabilisierten Materials für elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge zwischen 340 nm und 380 nm nicht größer als 10 %.

35 Die erfindungsgemäß verwendeten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I eignen sich zum Schutz von organischem Material. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man hierunter sowohl belebtes organisches Material als auch unbelebtes organisches Material. Dazu zählt sowohl der direkte Schutz, wie er durch Mischen des zu schützenden Materials mit wenigstens einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid der Formel I erhalten wird als auch der indirekte Schutz von Materialien, die von einem direkt geschützten Material (z. B. in Form einer Verpackung) zumindest teilweise umgeben sind. Ein Beispiel für belebtes organisches Material ist Haut und ein Beispiel für unbelebtes organisches Material sind Haare. Beispiele für unbelebtes organisches Material sind beispielsweise auch Lebensmittel, Reinigungsmittel, Parfüms, Textilien, kosmetische Präparate wie Salben, Cremes, Gele, Emulsionen und Lotionen, Arzneimittelformulierungen wie Tropfen, Emulsionen, Lösungen, Pillen, Tabletten und Zäpf-

chen, Lacke, photographische Emulsionen, photographische Schichten und insbesondere Kunststoffe und Kunststoffdispersionen.

- 5 Eine bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung wenigstens eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimids der Formel I zur Stabilisierung von unbelebtem organischen Material.

- 10 Insbesondere verwendet man die Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I zur Stabilisierung von Kunststoffen. Die erfindungsgemäß verwendeten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I zeichnen sich durch eine hohe Kompatibilität mit Kunststoffen aus, so dass die optischen Eigenschaften des Polymers nicht beeinträchtigt werden. Außerdem zeigen viele der erfindungsgemäß verwendeten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I eine schwache Fluoreszenz, so dass die Additivierung des Kunststoffs mit wenigstens einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I eine etwaige intrinsische Gelbfärbung des Kunststoffs zu überdecken oder zu verringern vermag.
- 15 Bevorzugte Kunststoffe sind solche Kunststoffe, die im sichtbaren Wellenlängenbereich im ungefärbten Zustand transparent sind. Hierzu zählen sowohl Homo- und Copolymeren als auch Polymerblends. Erfindungsgemäß eingesetztes Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I schützt Kunststoff und bei transparenten Kunststoffen außerdem unbelebtes und/oder unbelebtes organisches Material, das von dem direkt geschützten Kunststoff zumindest teilweise umgeben ist, vor der schädigenden Einwirkung von Licht.
- 20

- 25 Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden I in Kunststoffen, die als Verpackungsmaterialien verwendet werden.

- 30 Die Kunststoffe enthalten vorzugsweise wenigstens ein Polymer, ausgewählt unter Polyester, Polycarbonaten, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, Polyurethanen, Polyvinylacetalen, Polyolefinen, Polyacrylaten sowie Polymerblends der zuvor genannten Polymere und die beim innigen Vermischen wenigstens zweier der zuvor genannten Polymere genannten Reaktionsprodukte.

- 35 Unter dem Ausdruck "Polymerblends" versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung physikalische Gemische von Polymeren. Unter dem Ausdruck "die beim innigen Vermischen wenigstens zweier der zuvor genannten Polymere genannten Reaktionsprodukte" versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Reaktionsprodukte von Polymeren, die beim innigen in Kontakt bringen wenigstens zweier Polymere durch chemische Reaktionen, beispielsweise Umesterungen oder Pfropfungen gebildet werden. Das innige in Kontakt bringen kann beispielsweise in einem Extruder beim Aufschmelzen der Polymere erfolgen.
- 40

Bevorzugt sind Polymere und Polymergemische (Polymerblends), die sich zu hochtransparenten, glasklaren Verpackungen oder Verpackungsmaterialien verarbeiten lassen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff als Polymere wenigstens einen Polyester, vorzugsweise wenigstens einen linearen Polyester. Geeignete Polyester und Copolyester sind in der EP-A-0678376, EP-A-0 595 413 und US 6,096,854 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Polyester sind bekanntermaßen Kondensationsprodukte aus einem oder mehreren Polyolen und einer
- 10 oder mehreren Polycarbonsäuren. In linearen Polyestern ist das Polyol ein Diol und die Polycarbonsäure eine Dicarbonsäure. Die Diolkomponente kann unter Ethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol und 1,3-Cyclohexandimethanol ausgewählt sein. Ferner kommen
- 15 Diole in Betracht, deren Alkylenkette durch nicht benachbarte Sauerstoffatome ein- oder mehrfach unterbrochen ist. Hierzu zählen Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und dergleichen. In der Regel enthält das Diol 2 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Cycloaliphatische Diole können in Form ihres cis- oder trans-Isomeren oder als Isomerengemisch eingesetzt werden. Die Säurekomponente kann eine aliphatische, alicyclische oder aromatische
- 20 Dicarbonsäure sein. Die Säurekomponente linearer Polyester ist in der Regel ausgewählt unter Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, 1,12-Dodecandisäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Gemische davon. Selbstverständlich kann man auch die funktionellen Derivate der Säurekomponente wie Ester,
- 25 beispielsweise der Methylester, Anhydride oder Halogenide, vorzugsweise Chloride, einsetzen. Bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, und Polyalkylen-naphthalene, die durch Kondensation von Terephthalsäure beziehungsweise Naphthalindicarbonsäure mit einem aliphatischen Diol erhältlich sind.
- 30 Insbesondere bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind Polyethylenterephthalate (PET), die man durch Kondensation von Terephthalsäure mit Diethylenglykol erhält. PET ist des Weiteren auch durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol unter Abspaltung von Methanol zum Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat und dessen
- 35 Polykondensation unter Freisetzung von Ethylenglykol erhältlich. Weitere bevorzugte Polyester sind Polybutylenterephthalate (PBT), die durch Kondensation von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol erhältlich sind, Polyethylen-2,6-naphthalate (PEN), Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalate (PCT), sowie Copolyester von Polyethylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol (PDCT), Copolyester von Polybutylenterephthalat mit Cyclohexandimethanol. Ebenso bevorzugt sind sowie Copolymerisate, Umesterungsprodukte und Gemische (Blends) der zuvor genannten Polyalkylenterephthalate. Besonders geeignete thermoplastische Formmassen sind ausgewählt unter Poly- oder Copolykondensaten der Terephthalsäure wie Poly- oder Copolyethylen-
- 40 terephthalat (PET oder CoPET oder PETG), Poly(ethylen-2,6-naphthalat)en (PEN)

oder PEN/PET-Copolymerisaten und PEN/PET-Blends. Die genannten Copolymerisate und Blends können in Abhängigkeit von ihrem Herstellungsverfahren auch Anteile von Umesterungsprodukten enthalten.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff als Polymere Polycarbonate. Polycarbonate entstehen z. B. durch Kondensation von Phosgen oder Kohlensäureestern wie Diphenylcarbonat oder Dimethylcarbonat mit
- 10 Dihydroxyverbindungen. Geeignete Dihydroxyverbindungen sind aliphatische oder aromatische Dihydroxyverbindungen. Als aromatische Dihydroxyverbindungen seien beispielsweise Bisphenole wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A), Tetraalkylbisphenol-A, 4,4-(meta-Phenylendiisopropyl)diphenol (Bisphenol-M), 4,4-(para-Phenylendiisopropyl)diphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-
- 15 cyclohexan (BP-TMC), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol-Z) sowie gegebenenfalls deren Gemische genannt. Die Polycarbonate können durch Verwendung geringer Mengen an Verzweigern verzweigt werden. Zu den geeigneten Verzweigern zählen Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-
- 20 hydroxyphenyl)-hepten-2; 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,8,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)-heptan; 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol; 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan; Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan; 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan; 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol; 2,6-Bis(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol;
- 25 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan; Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenyl-orthoterephthalsäureester; Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan; Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan; a,a',a"-Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; Trimesinsäure; Cyanurchlorid; 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl)-methyl-benzol und insbesondere 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Bis-(3-methyl-
- 30 4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.
- 35 Zum Kettenabbruch eignen sich beispielsweise Phenole wie Phenol, Alkylphenole wie Kresol und 4-tert.-Butylphenol, Chlorphenol, Bromphenol, Cumylphenol oder deren Mischungen. Der Anteil an Kettenabbrechern beträgt in der Regel 1 bis 20 Mol-%, pro Mol an Dihydroxyverbindung.
- 40 In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff als Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten herleiten, z. B. Poly(meth)acrylate wie Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyethylmethacrylat.

- 40 In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff als Polymer ein Vinylaromathomo- oder Copolymer wie Polystyrol (PS) oder Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methymethacrylat-Butadien-Styrol (MBS).

In einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten wie Polyvinylacetat (PVAC) und Polyvinylalkohol (PVAL).

- 5 Bei der Umsetzung von Polyvinylalkohol mit einem Aldehyd entstehen Polyvinylacetale, beispielsweise bei Umsetzung mit Formaldehyd Polyvinylformale (PVFM) oder mit Butyraldehyd die Polyvinylbutyrale (PVB).

Bei Verbundgläsern werden zwei oder mehrere Glasscheiben durch Polyvinylbutyralfolie zusammengeklebt. Die Polyvinylbutyral-Formmasse hat in der Regel eine mittlere Molekülmasse von mehr als 70000, vorzugsweise etwa 100000 bis 250000. Das Polyvinylbutyral weist in der Regel einen Restgehalt von weniger als 19,5, vorzugsweise etwa 17 bis 19 Gew.-% an Hydroxylgruppen berechnet als Polyvinylalkohol auf; einen Restgehalt von 0 bis 10 %, vorzugsweise 0 bis 3 % an verbliebenen Estergruppen, berechnet als Polyvinylester. Ein beispielhaftes RVB ist im Handel unter dem Namen Butvar®, der Firma Solutia, Inc. of St. Louis, Mo. erhältlich. Als Glas eignet sich jedes Glas, so lange es für Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent ist. Solche Gläser umfassen übliches klares Natronkalkglas, IR-Strahlung reflektierendes beschichtetes Glas oder IR-Strahlung absorbierendes Glas, siehe z. B. US 3,944,352 und US 3,652,303. Bezüglich der Ausgestaltung von Verbundglas wird hiermit im vollen Umfang auf die WO 02/077081, insbesondere auf die Seiten 28 bis 32, Bezug genommen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "Polyolefin" alle Polymere, die aus Olefinen ohne weitere Funktionalität aufgebaut sind, wie Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1 oder Polyisobutylen oder Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen. Bevorzugte Polyolefine sind die Homopolymere und Copolymere des Ethylens, sowie die Homopolymere und Copolymere des Propylens.

Ethylen-Polymere:

Geeignete Polyethylen (PE)-Homopolymere sind z.B.:

- 35 - PE-LD (LD = low density), erhältlich z. B. nach dem Hochdruckverfahren (ICI) bei 1000 bis 3000 bar und 150 bis 300°C mit Sauerstoff oder Peroxiden als Katalysatoren in Autoklaven oder Rohrreaktoren. Stark verzweigt mit unterschiedlich langen Verzweigungen, Kristallinität 40 bis 50 %, Dichte 0,915 bis 0,935 g/cm³, mittlere Molmasse bis 600 000 g/mol.
- 40 - PE-LLD (LLD = linear low density), erhältlich mit Metallkomplex-Katalysatoren im Niederdruckverfahren aus der Gasphase, aus einer Lösung (z. B. Benzin), in einer Suspension oder mit einem modifizierten Hochdruckverfahren. Schwach verzweigt mit in sich unverzweigten Seitenketten, Molmassen höher als bei PE-LD.

- 5 - PE-HD (HD = high density), erhältlich nach dem Mitteldruck-(Phillips) und Niederdruck-(Ziegler)-Verfahren. Nach Phillips bei 30 bis 40 bar, 85 bis 180°C, Chromoxid als Katalysator, Molmassen etwa 50 000 g/mol. Nach Ziegler bei 1 bis 50 bar, 20 bis 150°C, Titanhalogenide, Titanester oder Aluminiumalkyle als Katalysatoren, Molmasse etwa 200 000 bis 400 000 g/mol. Durchführung in Suspension, Lösung, Gasphase oder Masse. Sehr schwach verzweigt, Kristallinität 60 bis 80 %, Dichte 0,942 bis 0,965 g/cm³.
- 10 - PE-HD-HMW (HMW = high molecular weight), erhältlich nach Ziegler-, Phillips- oder Gasphasenmethode. Hohe Dichte und hohe Molmasse.
- 15 - PE-HD-UHMW (UHMW = ultra high molecular weight) erhältlich mit modifizierten Ziegler-Katalysator, Molmasse 3 000 000 bis 6 000 000 g/mol.
- Besonders geeignet ist Polyethylen, das in einem Gasphasenwirbelbettverfahren unter Verwendung von (üblicherweise geträgerten) Katalysatoren hergestellt wird, z.B. Lupolen® (Basell).
- 20 - Besonders bevorzugt ist Polyethylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wird. Derartiges Polyethylen ist z.B. als Luflexen® (Basell) im Handel erhältlich.
- 25 - Als Ethylen-Copolymere sind alle handelsüblichen Ethylen-Copolymere geeignet, beispielsweise Luflexen®-Typen (Basell), Nordel® und Engage® (Dow, DuPont). Als Comonomere sind z. B. α -Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen geeignet, insbesondere Propylen, But-1-en, Hex-1-en und Oct-1-en; außerdem Alkylacrylate und -methacrylate mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat. Weitere geeignete Comonomere sind Diene wie z.B. Butadien, Isopren und Octadien. Weitere geeignete Comonomere sind Cycloolefine, wie Cyclopenten, Norbornen und Dicyclopentadien.
- 30 - Bei den Ethylen-Copolymeren handelt es sich üblicherweise um statistische Copolymere oder Block- oder Impactcopolymere. Geeignete Block- oder Impactcopolymere aus Ethylen und Comonomeren sind z. B. Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein
- 35 Homopolymer des Comonomeren oder ein statistisches Copolymer des Comonomeren, beispielsweise mit bis zu 15 Gew.-% Ethylen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Comonomer-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-% hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Comonomer-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, dass das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen
- 40 Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

Die Polymerisation zur Herstellung der Ethylen-Comonomer-Copolymere kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Es können aber auch Katalysatorsys-

teme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

Propylen-Polymere:

5

Unter der Bezeichnung Polypropylen sollen nachfolgend sowohl Homo- als auch Copolymere des Propylens verstanden werden. Copolymere des Propylens enthalten in untergeordneten Mengen mit Propylen copolymerisierbare Monomere, beispielsweise C₂-C₈-Alk-1-ene wie u.a. Ethylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Es können auch

10 zwei oder mehr verschiedene Comonomere verwendet werden.

Geeignete Polypropylene sind u.a. Homopolymere des Propylens oder Copolymere des Propylens mit bis zu 50 Gew.-% einpolymerisierter anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen. Die Copolymere des Propylens sind hierbei statistische Copolymere oder

15

Block- oder Impactcopolymere. Sofern die Copolymere des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, andere Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en.

20

Geeignete Block- oder Impactcopolymere des Propylens sind z. B. Polymere, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymer oder ein statistisches Copolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, anderer Alk-1-ene mit bis zu 8 C-Atomen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymer mit Ethylengehalten von 15 bis 80 Gew.-%, wobei das Propylen-

25

Ethylen-Copolymer zusätzlich noch weitere C₄-C₈-Alk-1-ene enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymer hinzupolymerisiert, dass das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymer im Endprodukt einen Anteil von 3 bis 60 Gew.-% aufweist.

30

Die Polymerisation zur Herstellung von Polypropylen kann mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems erfolgen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Cokatalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und Elektronendonoverbindungen c) aufweisen.

35

Es können aber auch Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.

40

Die Herstellung der Polypropylene wird üblicherweise durch Polymerisation in wenigstens einer, häufig auch in zwei oder noch mehr hintereinandergeschalteten Reaktionszonen (Reaktorkaskade), in der Gasphase, in einer Suspension oder in einer flüssigen Phase (Bulkphase) durchgeführt. Es können die üblichen, für die Polymerisation von C₂-C₈-Alk-1-enen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden. Geeignete Reaktoren

sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, Schleifenreaktoren, Pulverbettreaktoren oder Wirbelbettreaktoren.

Die Polymerisation zur Herstellung der verwendeten Polypropylene wird unter üblichen Reaktionsbedingungen bei Temperaturen von 40 bis 120°C, insbesondere von 50 bis 100°C und Drücken von 10 bis 100 bar, insbesondere von 20 bis 50 bar vorgenommen.

Geeignete Polypropylene weisen in der Regel eine Schmelzflussrate (MFR), nach ISO 1133, von 0,1 bis 200 g/10 min., insbesondere von 0,2 bis 100 g/10 min., bei 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, auf.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff wenigstens ein Polyolefin. Bevorzugte Polyolefine enthalten wenigstens ein Monomer einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Ethylen, Propylen, But-1-en, Isobutylen, 4-Methyl-1-penten, Butadien, Isopren und Mischungen davon. Geeignet sind Homopolymere, Copolymere aus den genannten Olefinmonomeren und Copolymere aus wenigstens einem der genannten Olefine als Hauptmonomer und anderen Monomeren (wie z. B. Vinylaromaten) als Comonomeren.

Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen-Homopolymere niedriger Dichte (PE-LD) und Polypropylen-Homopolymere und Polypropylen-Copolymere. Bevorzugte Polypropylene sind beispielsweise biaxial orientiertes Polypropylen (BOPP) und kristallisiertes Polypropylen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält der Kunststoff als Polymer wenigstens ein Polyurethan. Polyurethane sind in der Regel Additionsprodukte aus wenigstens einem Diisocyanat und wenigstens einer Diol-Komponente, die darüber hinaus auch höherfunktionelle Isocyanate, z. B. Triisocyanate, und höherfunktionelle Polyole enthalten können. Geeignete Isocyanate sind aromatische Diisocyanate wie 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI) und Isomerengemische davon, Tetramethylxyldiisocyanat (TMXDI), Xylendiisocyanat (XDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), sowie aliphatische Diisocyanate, wie Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat (H₁₂MDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethylendiisocyanat sowie Gemische davon. Zu den bevorzugten Diisocyanaten zählen Hexamethylendiisocyanat (HMDI) und Isophorondiisocyanat. Für die Herstellung von Polyurethanen kommen auch Triisocyanate, z. B. Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und die Cyanurate und Biurethe der vorgenannten Diisocyanate in Betracht.

Geeignete Diole sind Glykole mit vorzugsweise 2 bis 25 Kohlenstoffatomen. Hierzu zählen 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,6-Dimethylolcyclohexan, 2,2-

Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan (Bisphenol B) oder 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol C).

- 5 Brauchbare Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polyurethanen sind auch Polyole. Hierunter versteht man dreiwertige (sogenannte Triole) und höherwertige Alkohole. Sie weisen in der Regel 3 bis 25, vorzugsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Hierzu zählen Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und deren Alkoxyate.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Kunststoff eine thermoplastische Formmasse. Die Transmission der ungefärbten thermoplastischen Formmasse für elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge zwischen 420 nm und 800 nm ist vorzugsweise größer als 90 %.

- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung wenigstens eines Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimids I zur Herstellung einer das ultraviolette Licht absorbierenden Schicht. Die das ultraviolette Licht absorbierende Schicht kann als Wärmeisolator fungieren. Die absorbierende Schicht ist vorzugsweise transparent im Wellenlängenbereich zwischen 420 und 800 nm.

- 20 Die das ultraviolette Licht absorbierende, vorzugsweise transparente Schicht, enthält eine thermoplastische Formmasse. Als thermoplastische Formmasse kommen Thermoplaste in Betracht, die wenigstens ein Polymer enthalten, ausgewählt unter Polyester, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten sowie Mischformen oder zuvor genannten Polymere.
- 25

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die transparente Schicht Teil einer Architekturverglasung, einer Autoverglasung oder eine zu Isolationszwecken auf Glas oder Kunststoff zu klebende Folie, insbesondere Teil eines Verbundglases bei Autoverglasung. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Kunststoffolie ein Polyvinylacetal, insbesondere Polyvinylbutyral.
- 30

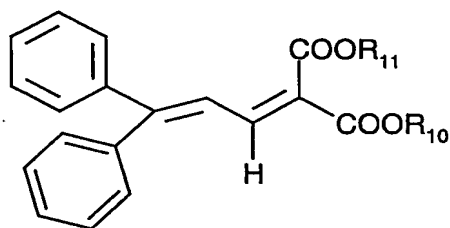
- 35 Das in dem Verbundglas enthaltene Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I wirkt als UV-Absorber zum Schutz von belebtem organischen und unbelebtem organischen Material, so dass beispielsweise der Autofahrer und das im Wageninnere vorhandene unbelebte organische Material vor der schädigenden Einwirkung von ultravioletter Strahlung geschützt werden. Beispiele für mögliche Schädigungen sind Erytheme oder Sonnenbrand bei belebtem organischen Material oder Vergilbung, Verfärbung, Rissbildung oder Versprödung bei unbelebtem organischen Material.
- 40

Wahlweise enthält der Kunststoff zusätzlich wenigstens einen weiteren Lichtstabilisator, der Lichtstrahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbiert und/oder weitere Costabilisatoren. Selbstverständlich muss der zusätzlich verwendete Lichtstabilisator

sowie gegebenenfalls mitverwendete Costabilisatoren mit dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I kompatibel sein. Vorzugsweise ist er im sichtbaren Bereich farblos oder weist nur eine geringe Eigenfärbung auf. Vorzugsweise weisen die gegebenenfalls mitverwendeten Lichtstabilisatoren beziehungsweise Costabilisatoren eine hohe Migrationsechtheit und Temperaturbeständigkeit auf. Geeignete Lichtstabilisatoren und weitere Costabilisatoren sind beispielsweise aus den Gruppen a) bis s) ausgewählt:

- a) 4,4-Diarylbutadienen,
- 10 b) Zimtsäureestern,
- c) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazolen,
- d) 2-Hydroxybenzophenonen,
- e) Diphenylcyanacrylaten,
- f) Oxamiden,
- 15 g) 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazinen und
- h) Antioxidantien,
- i) Nickelverbindungen,
- j) sterisch gehinderte Aminen,
- k) Metalldeaktivatoren,
- 20 l) Phosphiten und Phosphoniten,
- m) Hydroxylaminen,
- n) Nitronen,
- o) Aminoxiden,
- p) Benzofuranone und Indolinonen,
- 25 q) Thiosynergisten,
- r) Peroxid-zerstörende Verbindungen und
- s) basische Costabilisatoren.

Zur Gruppe a) der 4,4-Diarylbutadiene zählen beispielsweise Verbindungen der Formel



(A)

Die Verbindungen sind aus der EP-A-916 335 bekannt. Die Substituenten R₁₀ und/oder R₁₁ bedeuten bevorzugt C₁-C₈-Alkyl und C₅-C₈-Cycloalkyl.

Zur Gruppe b) der Zimtsäureester zählen beispielsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Methyl- α -methoxycarbonyl-

27

cinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl- α -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.

- Zur Gruppe c) der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-Tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)-phenyl)benzotriazol; 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Produkt der Veresterung von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, mit $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl und Gemische davon.

- Zur Gruppe d) der 2-Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,2-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2-Hydroxy-3-carboxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-bissulfonsäure und deren Natriumsalz.

- Zur Gruppe e) der Diphenylcyanacrylate zählen beispielsweise Ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3035 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, 2-Ethylhexyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, erhältlich ist und 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis[[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methylpropan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

Zur Gruppe f) der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-

Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.

- 5 Zur Gruppe g) der 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

20 Die Gruppe h) der Antioxidantien umfasst beispielsweise:

- h.1) Alkylierte Moniophenole, wie beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol; 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, unverzweigte oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie beispielsweise 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylundec-1-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylheptadec-1-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methyltridec-1-yl)-phenol und Gemische davon.

- h.2) Alkylthiomethylphenole, wie zum Beispiel 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

- h.3) Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone wie zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

- h.4) Tocopherole, wie zum Beispiel α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Gemische davon (Vitamin E).

- h.5) Hydroxylierte Thiodiphenylether, wie zum Beispiel 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3, 6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.
- 5
- h.6) Alkyliden-Bisphenole, wie zum Beispiel 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis-(3, 5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 10
- 15
- 20
- 25
- h.7) Benzylverbindungen, wie zum Beispiel 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Di-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercapto-essigsäureisooctylester, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2, 6-dimethylbenzyl)dithiolterephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2, 6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäuredioctadecylester und 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäuremonoethylester, Calciumsalz.
- 30
- 35
- h.8) Hydroxybenzylierte Malonate, wie zum Beispiel Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 40

30

- h.9) Hydroxybenzyl-Aromaten, wie zum Beispiel 1,3,5-Tris-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.
- 5 h.10) Triazinverbindungen, wie zum Beispiel 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-
- 10 Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat:
- 15 h.11) Benzylphosphonate, wie zum Beispiel Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Calciumsalz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure-monoethylesters.
- 20 h.12) Acylaminophenole, wie zum Beispiel 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin und Octyl-N-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbamat.
- 25 h.13) Ester der β -(3, 5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(Hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-
- 30 Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2, 6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 35 h.14) Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalsäurediamid, 3-
- 40 Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2, 6,7-trioxabicyclo[2.2.2] octan.
- h.15) Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thio-

31

diethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]octan.

5

h.16) Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2, 6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

10

h.17) Amide der β -(3, 5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl] oxamid (z. B. Naugard®XL-1 der Firma Uniroyal).

20

h.18) Ascorbinsäure (Vitamin C)

h.19) Aminische Antioxidantien, wie zum Beispiel N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N, N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N, N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, zum Beispiel p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nona-noylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkyliertem tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen,

25

30

35

40

32

2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octylphenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetra-phenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperid-4-yl-hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6 Tetramethylpiperidin-4-ol.

Zu Gruppe i) der Nickelverbindungen gehören zum Beispiel Nickel-Komplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1:1 oder 1:2 Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäuremonoalkylester, z. B. der Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, z. B. von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplex von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

Zur Gruppe j) der sterisch gehinderten Amine gehören zum Beispiel 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-Allyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-Benzyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2, 2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, Kondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1, 2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)succinat, lineare oder cyclische Kondensationsprodukte von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2, 2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1, 2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, Gemisch von 4-Hexadecyloxy-und 4-Stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. No. [136504-96-6]);

- N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4, 5]decan, Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4, 5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethen, N, N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, Diester der 4-Methoxy-methylenmalonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxo-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin, Copolymere aus (partiell) N-piperidin-4-yl substituiertem Maleinsäureimid und einem Gemisch von α -Olefinen wie z. B. Uvinul® 5050H (BASF AG), 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hexadecanoyloxy-2, 2,6,6-tetramethylpiperidin, das Reaktionsprodukt aus 1-Oxyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und einem Kohlenstoffrest von t-Amylalkohol, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-(2-Hydroxy-2-methylpropoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2, 2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2, 2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2, 2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)glutarat, 2,4-bis{N[1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl]-N-butylamino}-6-(2hydroxyethylamino)-s-triazin, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin, Hexahydro-2,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1H,4H,5H,8H-2,3a,4a,6,7a,8a-hexaazacyclopenta[def]fluoren-4,8-dion (z. B. Uvinul® 4049 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen).

- Zur Gruppe k) der Metalldesaktivatoren gehören zum Beispiel N, N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloyl-hydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N, N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)-oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N, N'-Diacyladipinsäuredihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalsäuredihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazid.

- Zur Gruppe l) der Phosphite und Phosphonite gehören zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenylalkylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-Di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Diisodecylloxypentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphopin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxaphosphocin, Bis(2,4-Di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-

butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris(3,3', 5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl-(3,3', 5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit, Tris(2,4-Di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba), Tris(nonylphenyl)phosphit.

5

Zur Gruppe m) der Hydroxylamine gehören zum Beispiel N, N-Dibenzylhydroxylamin, N, N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Methyl-N-octadecylhydroxylamin und N, N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen.

10

Zur Gruppe n) der Nitrone gehören zum Beispiel N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridcylnitron, N-Hexadecyl- α -pentadecylnitron, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, N-Hexadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -pentadecylnitron, N-Heptadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron, N-Methyl- α -heptadecylnitron und Nitrone, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen hergestellt aus hydrierten Talkfettaminen.

15

20

Zur Gruppe o) der Aminoxide gehören zum Beispiel Aminoxiderivate, wie sie in dem U. S. Patent Nr. 5,844,029 und 5,880,191 beschrieben sind, Didecylmethyaminoxid, Tridecylaminoxid, Tridodecylaminoxid und Trihexadecylaminoxid.

25

Zur Gruppe p) der Benzofuranone und Indolinone gehören zum Beispiel die in den US-Patenten 4,325,863, 4,338,244, 5,175,312, 5,216,052, 5,252,643; in der DE-A-4316611, in der DE-A-4316622; in der DE-A-4316876; in der EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 beschriebenen oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acet-oxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, Irganoxs HP-136 der Firma Ciba Specialty Chemicals, und 3-(2, 3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

30

35

Zur Gruppe q) der Thiosynergisten gehören zum Beispiel Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

40

Zur Gruppe r) der peroxidzerstörende Verbindungen gehören zum Beispiel Ester der β -Thiodipropionsäure, zum Beispiel der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythritetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.

Zur Gruppe s) der basischen Costabilisatoren gehören zum Beispiel Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivative, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel, Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat und Kaliumpalmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man wenigstens eine Verbindung I zusammen mit wenigstens einem weiteren Lichtschutzmittel, das im Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm mindestens ein Absorptionsmaximum aufweist. Vorzugsweise ist das weitere Lichtschutzmittel unter Verbindungen der Gruppen b), c), d), e) und g) ausgewählt.

Insbesondere handelt es sich um ein Lichtschutzmittel, das mindestens ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von 280 bis 320 nm aufweist. Der zusätzlich eingesetzte Lichtstabilisator hat demnach im UVB-Bereich mindestens ein Absorptionsmaximum. Unter Absorptionsmaxima sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die zu den entsprechenden lokalen oder absoluten Maxima im UV-Spektrum der jeweiligen Verbindungen gehörigen Banden, gemessen in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Acetonitril oder Methanol bei Raumtemperatur zu verstehen. Die Extinktion der UVB-Absorber im Maximum, welche in Lösung, üblicherweise in Dichlormethan, bei einer Konzentration von 1 Gew.-% und einer Schichtdicke von 1 cm gemessen wird, beträgt mindestens 100, insbesondere mindestens 200.

Beispiele für insbesondere mitverwendete Lichtschutzmittel sind die zuvor genannten Diphenylcyanacrylate der Gruppe e).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird wenigstens ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I als alleiniges Lichtschutzmittel aus der Gruppe der Naphthalinderivate mit wenigstens einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich oberhalb 320 bis 400 nm verwendet. Typische Vertreter aus der Gruppe der Naphthalinderivate sind die erfindungsgemäß verwendeten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I sowie Naphthalindicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäureester, Naphthalindicarbonsäureanhydride, Naphthalintetracarbonsäuren, Naphthalintetracarbonsäureanhydride und Naphthalintetracarbonsäureester.

Weiterhin kann der Kunststoff sonstige Additive enthalten. Als geeignete Additive der Gruppe t) kommen die üblichen Zusatzstoffe, wie z. B., Pigmente, Farbstoffe, Nukleierungsmittel, Füll- oder Verstärkungsmittel, Antistatika, Beschlagverhinderungsmittel, Biozide und Antistatika, in Betracht.

Geeignete Pigmente sind beispielsweise Titandioxid in seinen drei Modifikationen Rutil, Anatas oder Brookit, Phthalocyanine, Ultramarinblau, Eisenoxide oder Ruß sowie die Klasse der organischen Pigmente.

36

Unter Farbstoffen sind alle Farbstoffe zu verstehen, die zur transparenten, halbtransparenten oder nichttransparenten Einfärbung von Polymeren verwendet werden können. Ebenfalls als Farbstoffe sind Verbindungen anzusehen, die eine Fluoreszenz oder Phosphoreszenz im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums aufweisen wie

5 Fluoreszenzfarbstoffe und Phosphoreszenzfarbstoffe.

Geeignete Nukleierungsmittel umfassen zum Beispiel anorganische Stoffe, beispielsweise Talk, Metalloxide wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von vorzugsweise Erdalkalimetallen; organische Verbindungen wie Mono-

10 oder Polycarbonsäuren sowie ihre Salze wie z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen, wie beispielsweise ionische Copolymerisate ("Ionomere").

Geeignete Füll- oder Verstärkungsstoffe umfassen zum Beispiel Calciumcarbonat, Silicate, Talk, Mica, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß,

15 Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern anderer Naturprodukte, synthetische Fasern. Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füllstoffe kommen außerdem Kohlenstoff oder Glasfasern in Form von Glasgeweben, Glasmatten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollstonit in Betracht. Die Einarbeitung von

20 Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlosfasern (Rovings) erfolgen.

Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-Bis(hydroxyalkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylenglycolester und -ether, ethoxylierte

25 Carbonsäureester- und -amide und Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.

Üblicherweise fügt man dem Kunststoff wenigstens ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%

30 und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffs zu. Unter dem Gesamtgewicht des Kunststoffs versteht man das Gewicht des mit dem Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I sowie gegebenenfalls weiteren Stabilisatoren versetzten Kunststoffs (Kunststoff + Summe aller Stabilisatoren + Summe aller sonstigen Additive).

Die Verbindungen aus den Gruppen a) bis s) werden, mit Ausnahme der Benzofuranone der Gruppe p), werden in üblichen Mengen verwendet, beispielsweise in Mengen

35 von 0,0001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffs.

Die Additive der Gruppe t) werden in den üblichen Mengen verwendet. Üblicherweise verwendet man sie in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffs.

40

37

Das erfindungsgemäß eingesetzte Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I kann auch in Form einer Vormischung (Masterbatch), die wenigstens ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien, üblicherweise einem Kunststoff, zugesetzt werden. Des Weiteren kann die Vormischung die zuvor genannten Verbindungen der Gruppen a) bis s) und sonstige Additive der Gruppe t) enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Schutz von unbelebtem organischen Material vor ultravioletter Strahlung, bei dem man zur Herstellung der Verpackung einen Kunststoff einsetzt, der wenigstens ein Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I enthält.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I und, sofern vorhanden die Verbindungen der Gruppen a) bis s) und/oder die sonstigen Additive der Gruppe t) werden dem Kunststoff zugefügt. Das Zufügen erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Abmischen mit dem Kunststoff. So kann man das erfindungsgemäß verwendete Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I und gegebenenfalls die weiteren Stabilisatoren auch dem Ausgangsmonomeren zufügen und die Mischung aus Monomeren und Stabilisatoren polymerisieren. Ebenso kann man das erfindungsgemäß verwendete Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I und gegebenenfalls die Verbindungen der Gruppen a) bis s) und/oder die sonstigen Additive der Gruppe t) während der Polymerisation der Monomeren zufügen. Voraussetzung für eine Zugabe vor oder während der Polymerisation ist, dass das erfindungsgemäß verwendete Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I und gegebenenfalls die Verbindungen der Gruppen a) bis s) und/oder die sonstigen Additive der Gruppe t) bei den Polymerisationsbedingungen stabil sind, sich also nicht oder nur wenig zersetzen.

Bevorzugt fügt man das erfindungsgemäß verwendete Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I und gegebenenfalls die Verbindungen der Gruppen a) bis s) und/oder die sonstigen Additive der Gruppe t), dem fertigen Kunststoff hinzu. Dies geschieht in üblicher Weise nach an sich bekannten Mischverfahren, beispielsweise unter Aufschmelzen bei Temperaturen von 150 bis 300 °C. Die Komponenten können jedoch auch ohne Schmelzen "kalt" vermischt werden und das pulvrige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

Es versteht sich, dass man das erfindungsgemäß eingesetzte Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I sowie gegebenenfalls die Verbindungen der Gruppen a) bis s) und/oder die sonstigen Additive der Gruppe t) gemeinsam oder getrennt voneinander, auf einmal, portionsweise oder kontinuierlich, über die Zeit konstant oder entlang eines Gradienten, zufügen kann. Beispielsweise kann man einen Teil des erfindungsgemäß eingesetzten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimids bereits während der Polymerisation der Monomeren zufügen und den Rest erst dem fertigen Polymer zufü-

gen, oder man kann das gesamte Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid dem fertigen Polymer zufügen.

5 Bevorzugt erfolgt die Abmischung in einem üblichen Extruder, wobei die Komponenten gemischt oder einzeln beispielsweise vollständig über einen Trichter in den Extruder eingeführt oder auch anteilig an späterer Stelle des Extruders zum geschmolzenen oder festen, im Extruder befindlichen Produkt eingeführt werden können. Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweischneckenextruder besonders geeignet. Ein Zweischneckenextruder ist bevorzugt.

10 Die erhaltenen Mischungen können beispielsweise pelletiert oder granuliert, oder nach allgemein bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguss, Aufschäumen mit Treibmitteln, Tiefziehen, Hohlkörperblasen oder Kalendrierung, verarbeitet werden.

15 Aus den Kunststoffen lassen sich vorzugsweise Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen, beispielsweise Verpackungen und Folien, beispielsweise für Textilien, insbesondere Verpackungen für Kosmetika, Parfüms und Pharmazeutika und Verpackungen und Folien für Lebensmittel, Getränkeflaschen oder Verpackungen für Reinigungsmittel. Des Weiteren lassen sich aus thermoplastischen Formmassen Stretchfolien herstellen.

20 Grundsätzlich lässt sich jedes Produkt durch eine Verpackung, die das erfindungsgemäß verwendete Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid enthält, schützen. Vorzugsweise ist das zu schützende Produkt ausgewählt unter kosmetischen Produkten, pharmazeutischen Produkten, Parfüms, Lebensmitteln und Reinigungsmitteln. Zu den geeigneten kosmetischen Produkten gehören Seife, Körperlotion, Hautcreme, Duschbad, Schaumbad, Körperspray, Make-up, Eyeliner, Wimperntusche, Rouge, Lippenstift, Haarshampoo, Haarkonditioner, Haargel, Haarwachs, Haarwasser, Nagellack, Nagellackentferner, etc. Zu den geeigneten pharmazeutischen Produkten gehören pharmazeutische Zusammensetzungen oder Arzneistoffe in Form von Tabletten, Pillen, Dragees, Suppositorien, Lösungen, Trockensaft, Suspensionen und dergleichen. Zu den geeigneten Lebensmitteln gehören kohlenensäurehaltige und nicht kohlenensäurehaltige Getränke, beispielsweise kohlenensäurehaltige Getränke wie Limonade, Bier, Fruchtsaft-
35 schorlen, kohlenensäurehaltiges Wasser, nichtkohlenensäurehaltige Getränke wie Wein, Fruchtsaft, Tee oder Kaffee, Obst, Fleisch, Wurst, Milchprodukte wie Milch, Joghurt, Butter oder Käse, tierische und pflanzliche Fette, Backwaren, Nudeln, Gewürze, Soßen, Pasten, Pestos, Fonds, Marks, Ketchups, Dressings usw. Zu den geeigneten Reinigungsmitteln gehören Haushaltsreiniger und Industriereiniger.

40 Besonders bevorzugt setzt man das erfindungsgemäß zur Anwendung kommende Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I in thermoplastischen Formmassen ein, die Polyolefine enthalten, für Agrarfolien und Verpackungsfolien, in biaxial orientiertem Polypropylen für Wickelstretchfolien, in Polyethylenterephthalat oder Polyethylen-

5 naphthalat für Flaschen und andere Verpackungsgebilde, in Polyvinylbutyral für Verbundglas, in Polystyrol für Blisterverpackungen und andere Verpackungsgebilde, in Polycarbonat für Flaschen, Flakons und andere Verpackungsgebilde und Formkörper in Polyvinylchlorid für Verpackungsgebilde und Folien oder in Polyvinylalkohol zur Herstellung von Folien.

10 Gegebenenfalls können die Folien aus unterschiedlichen Polymeren durch Kaschieren oder als Extrusionslamine miteinander zu Verbundfolien kombiniert werden. Durch mono- oder biaxiales Recken lassen sich gegebenenfalls die Eigenschaften verbessern. Man nutzt dies beispielsweise zur Herstellung von Schrumpffolien aus. Schrumpffolien lassen sich beispielsweise aus Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polyvinylidenchlorid oder Polyvinylchlorid herstellen.

15 Die unter Verwendung von wenigstens einem Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I stabilisierten Materialien zeigen besondere Qualitätsmerkmale im Vergleich zu unstabilisierten Materialien und zu Materialien, die mit Stabilisatoren aus dem Stand der Technik stabilisiert sind. Die erfindungsgemäß stabilisierten Materialien zeichnen sich durch eine verlängerte Beanspruchungszeit aus, da eine Schädigung durch Licht erst später einsetzt. Außerdem schützt das unter Verwendung von wenigstens einem
20 Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid stabilisierte Material nicht nur das zu stabilisierende Material sondern auch den verpackten Inhalt.

25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken

I. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von 4-Cyano-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (Verbindung I-A.1)

30 1.1 Herstellung von 4-Brom-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid

35 Man erwärmte 27,7 g 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, 19,0 g 2,6-Diisopropylanilin und 9,2 g wasserfreies Zinkacetat in 65 ml N-Methylpyrrolidon 3 Stunden auf 200 °C. Nach dem Abkühlen filtrierte man den gebildeten Niederschlag ab, wusch und trocknete, wobei man 26,2 g 4-Brom-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid mit einem Schmelzpunkt von 277 °C erhielt.

40 1.2 Herstellung von 4-Cyano-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid

Man erhitzte 24,8 g 4-Brom-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid und 7,5 g Kupfer(I)-cyanid in 150 ml N-Methylpyrrolidon 4 Stunden auf 210 °C.

40

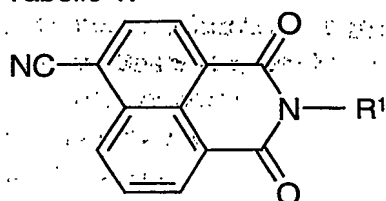
Nach dem Abkühlen gab man Wasser zum Reaktionsgemisch, wobei ein Niederschlag ausfiel. Man filtrierte den Niederschlag ab, wusch und trocknete. Nach Säulenchromatographie des Niederschlages an Kieselgel (Eluierungsmittel: Dichlormethan) erhielt man 15,6 g 4-Cyano-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid mit einem Schmelzpunkt von 291 °C.

Elementaranalyse: $C_{25}H_{22}N_2O_2$ (382,5 g/mol): ber.: C 78,5; H 5,8; N 7,3; O 8,4. gef.: C 78,5; H 5,9; N 7,0; O 8,4;

UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) 352 nm (4,16).

In Anlehnung an das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren stellte man in den Beispielen 2 bis 5 die 4-cyanosubstituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I-A.2 bis I-A.5 her. Die Schmelzpunkte und die spektroskopischen Eigenschaften der 4-cyanosubstituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I-A.1 bis I-A.5 sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Als Lösungsmittel für die UV-Spektroskopie wurde Dichlormethan verwendet.

Tabelle 1



(I-A)

Beispiel	R ¹	Verbindung	Schmp. [°C]	λ_{\max} [nm]	lg ϵ
1	2,6-Diisopropylphenyl	I-A.1	291	352	4,16
2	Cyclohexyl	I-A.2	258	354	4,10
3	4- <i>tert</i> -Butylcyclohexyl (cis und trans)	I-A.3	213	354	4,05
4	Phenyl	I-A.4	>300	354	4,15
5	2,4,6-Trimethylphenyl	I-A.5	305	352	4,17

Beispiel 6: Herstellung von 4-Aminocarbonyl-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (Verbindung I-B.1)

Man erwärmte 8 g 4-Cyano-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid aus Beispiel 1 in 130 ml konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden auf 80 °C. Anschließend goss man die Reaktionsmischung auf Eiswasser, filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab, wusch und trocknete. Man erhielt 5,1 g 4-Aminocarbonyl-*N*-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid mit einem Schmelzpunkt von 233 °C.

UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ): 336 nm (4,18).

- 5 Beispiel 7: Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-tert-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid (Verbindung I-C.1)

7.1 Herstellung von 4-Chlor-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid

- 10 Man erwärmte ein Gemisch aus 23,3 g 4-Chlornaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, 19,0 g 2,6-Diisopropylanilin und 9,2 g wasserfreiem Zinkacetat in 65 ml N-Methylpyrrolidon 3 Stunden auf 200 °C. Nach dem Abkühlen filtrierte man den ausgefallenen Niederschlag ab, wusch und trocknete. Man erhielt 22,4 g 4-Chlor-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid mit einem Schmelzpunkt von 289 °C.

7.2 Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-tert-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid

- 20 Man erwärmte ein Gemisch aus 5,0 g 4-Chlor-N-(2,6-diisopropylphenyl)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid aus 7.1, 3,5 g 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol (*tert*-Octylphenol) und 1,2 g Kaliumcarbonat in 60 ml N-Methylpyrrolidon 24 Stunden auf 80°C. Man ließ abkühlen und gab zu dem Reaktionsgemisch Methanol und Wasser, wobei ein Niederschlag ausfiel. Den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag filtrierte man ab, wusch und trocknete, wobei man 6,2 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(4-*tert*-octylphenoxy)-naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid mit einem Schmelzpunkt von 217 °C erhielt.

- 30 ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm]: 0,78 (s, 9 H), 1,12 (t, J = 7,3 Hz, 6 H), 1,42 (s, 6 H), 1,80 (s, 2 H), 2,75 (sept, J = 6,8 Hz, 2 H), 6,93 (d, J = 8,5 Hz, 1 H), 7,15 (d, J = 8,5 Hz, 2 H), 7,32 (d, J = 7,5 Hz, 2 H), 7,48 (t, J = 7,5 Hz, 1 H), 7,52 (d, J = 9,0 Hz, 2 H), 7,82 (dd, J = 8,0, 7,0 Hz, 1 H), 8,48 (d, J = 9,5 Hz, 1 H), 8,68 (dd, J = 7,0, 1,0 Hz, 1 H), 8,80 (dd, J = 8,5, 1,5 Hz, 1 H);

- 35 ¹³C-NMR (DMSO-d₆) : δ [ppm]: 24,1 (q), 29,4 (d); 31,8 (q), 31,9 (q), 32,6 (s), 38,8 (s), 57,4 (t), 110,6 (d), 116,6 (s), 120,4 (d), 123,0 (s), 124,3 (d), 124,5 (s), 126,8 (d), 128,6 (d), 129,3 (d), 129,6 (d), 130,7 (s), 132,0 (s), 135,5 (d), 133,6 (d), 146,5 (s), 148,2 (s), 152,6 (s), 161,0 (s), 164,2 (s), 164,8 (s);

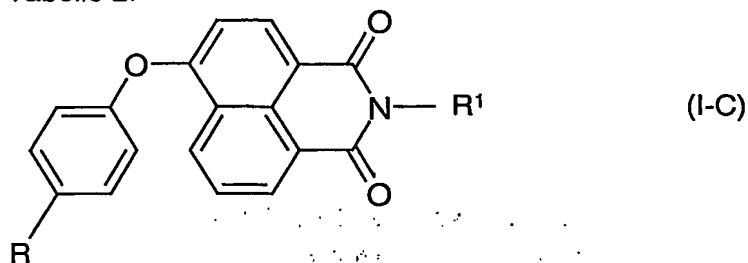
- 40 UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) 364 nm (4,22).

In Anlehnung an das in Beispiel 7 beschriebene Verfahren stellte man in den Beispielen 8 bis 16 die 4-phenoxy-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I-C.2

bis I-C.10 her. Die Schmelzpunkte und die spektroskopischen Eigenschaften der 4-phenoxysubstituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I-C.1 bis I-C.10 sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Als Lösungsmittel für die UV-Spektroskopie wurde Dichlormethan verwendet.

5

Tabelle 2:



Beispiel	R¹	R	Verbin- dung	Schmp. [°C]	λ_{\max} [nm]	lg ϵ
7	2,6-Diisopropylphenyl	tert-Octyl	I-C.1	217	364	4,22
8	2,6-Diisopropylphenyl	Isopropyl	I-C.2	200	364	4,21
9	2,6-Diisopropylphenyl	tert-Pentyl	I-C.3	256	364	4,22
10	Phenyl	tert-Octyl	I-C.4	222	364	4,21
11	Phenyl	Isopropyl	I-C.5	193	364	4,24
12	Phenyl	tert-Pentyl	I-C.6	196	364	4,18
13	2-Ethylhexyl	tert-Octyl	I-C.7	124	364	4,19
14	2-Ethylhexyl	Isopropyl	I-C.8	94	362	4,20
15	2-Ethylhexyl	tert-Pentyl	I-C.9	120	364	4,15
16	2,4,6-Trimethylphenyl	tert-Octyl	I-C.10	221	364	4,22

II. Anwendungsbeispiele

10

Beispiele 17-20: Einarbeitung der UV-Absorber in Polyethylenterephthalat (PET)-Folie.

15

Eine Mischung aus einem Polyethylenterephthalat (Polyclear T94 der Firma Ter Hell & Co GmbH, Hamburg) und der in Tabelle 3 angegebenen Konzentration an Verbindung I wurde in einem Berstorff-Doppelschneckenextruder (Massetemperatur: 275 °C) homogenisiert und anschließend granuliert. Das so erhaltene Granulat wurde anschließend in einem Weber-Einschneckenextruder durch eine Breitschlitzdüse extrudiert (Massetemperatur 225 °C) und über einen Walzenabzug auf eine Dicke von 300 µm gepresst.

20

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Angegeben sind die Wellenlängen unterhalb derer weniger als 10 bzw. 20% der Strahlung die Folie durchdringt. Ein Wert unterhalb und vorzugsweise nahe an 400 nm bedeutet, dass das unter der Folie liegende Material gut gegen UV-Strahlung geschützt ist.

25

Tabelle 3:

Beispiel	Verbindung	Konzentration [%]	Wellenlänge 10% ^a [nm]	Wellenlänge 20% ^b [nm]
17	I-A.1	0,4	371	372
18	I-B.1	0,2	355	362
19	I-B.1	0,4	369	371
20	I-C.1	0,2	388	394
21	Kein UV-Absorber (reines PET)		318	319

^a Maximale Wellenlänge mit einer Transmission von 10 %.

^b Maximale Wellenlänge mit einer Transmission von 20 %

Die Beispiele zeigen, dass sich das erfindungsgemäß eingesetzte Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I gut in PET-Folien einarbeiten lassen. Die erfindungsgemäß verwendeten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I filtern den größten Teil der schädlichen UV-Strahlung aus dem Spektrum und eignen sich daher als effektiver UV-Filter.

Beispiel 22: Belichtung einer additvierten PET-Folie

- Die PET-Folie aus Beispiel 17 (enthaltend 0,4% der Verbindung I-A.1) wurde gemäß DIN 54004 1000 Stunden belichtet. Das Transmissionsprofil der Folie wurde in regelmäßigen Abständen gemessen und ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4:

Belichtungszeit [h]	Wellenlänge 10% ^a [nm]	Wellenlänge 20% ^b [nm]
0	371	372
200	371	372
400	371	372
600	371	372
1000	370	372

^a Maximale Wellenlänge mit einer Transmission von 10 %.

^b Maximale Wellenlänge mit einer Transmission von 20 %

Beispiel 23: Belichtung einer additvierten PET-Folie

Die PET-Folie aus Beispiel 20 (enthaltend 0,2% der Verbindung I-C.1) wurde gemäß DIN 54004 1000 Stunden belichtet. Das Transmissionsprofil der Folie wurde in regelmäßigen Abständen gemessen und ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5:

Belichtungszeit [h]	Wellenlänge 10% ^a [nm]	Wellenlänge 20% ^b [nm]
0	389	394
1000	388	393

^a Maximale Wellenlänge mit einer Transmission von 10 %.

^b Maximale Wellenlänge mit einer Transmission von 20 %

5

Die Beispiele 22 und 23 zeigen, dass die Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I photostabil sind, also nicht abgebaut werden. Somit eignen sich die Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I als Langzeit-UV-Filtersubstanzen.

10 Beispiele 24-26: Herstellung von PET-Spritzlingen

In Anlehnung an die Beispiele 17-20 wurde ein Granulat aus PET und 0,2% der Verbindungen I hergestellt. Anschließend wurden in einer Arburg 220M Spritzgussmaschine Spritzlinge einer Dicke von 1 mm hergestellt.

15

Die Gelbwerte (YI, gemäß DIN 6167) der Spritzlinge ist in Tabelle 6 angegeben. Ein Yellowness-Index von null bedeutet, dass der Probenkörper rein weiß ist. Negative YI-Werte bedeuten, dass der Probenkörper bläulich ist (je negativer YI ist, um so blauer). Positive YI-Werte bedeuten, dass der Probenkörper gelbstichig ist. Je positiver der

20 YI ist, um so gelber erscheint der Probenkörper dem Betrachter.

Tabelle 6:

Beispiel	UV-Absorber	YI
24	Keiner	2,5
25	I-A.1	4,2
26	I-C.1	-4,1

25 Beispiel 27: Schutz von Vitamin A

Eine ethanolische Vitamin A-Lösung ($c=10^{-5}$ mol/l) wurde in einer Küvette mit einer Xenon-Lampe belichtet. In den Strahlengang der Xenonlampe wurden PET-Plättchen aus den Beispielen 24-26 eingebracht. Während der Bestrahlung wurde die noch vorhandene Konzentration des Vitamins A anhand seiner Absorption bei 323 nm gemessen. Fig. 1 zeigt graphisch die Filterwirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen I. Da das Emissionsspektrum einer Xenon-Lampe dem der Sonne ähnelt, belegt Fig. 1 eindrucksvoll die Filterwirkung der erfindungsgemäß verwendeten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide I. Ohne den Schutz von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden I wird eine Vitamin-A-Lösung rasch durch Licht zersetzt. Im

35

45

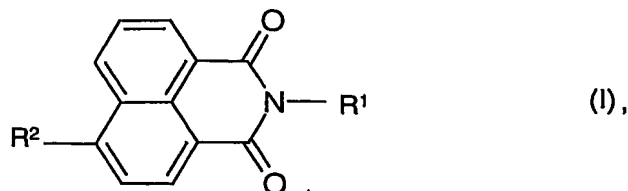
Gegensatz dazu erfolgt nur eine geringe Zersetzung der Vitamin-A-Lösung unter der Einwirkung von Licht, wenn die Vitamin-A-Lösung durch ein erfindungsgemäß eingesetztes Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimid I geschützt wird.

5

183/sf

Patentansprüche

1. Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I



worin

10 R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl steht; und

15 R^2 für einen Rest steht, der wenigstens ein π -Elektronensystem mit einem Kohlenstoffatom und wenigstens einem weiteren unter Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgewählten Atom enthält; unter der Maßgabe, dass der Rest wenigstens ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom aufweist;

zum Schutz von organischem Material vor der schädigenden Einwirkung von Licht.

- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, worin

25 R^1 für C_1 - C_{30} -Alkyl steht, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere nicht benachbarte Gruppen, die ausgewählt sind unter -O-, -S-, -NR³-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, und/oder das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gleichen oder verschiedenen Resten substituiert ist, die ausgewählt sind unter Cyano, Amino, Hydroxy, Carboxyl, Aryl, Heterocycloalkyl oder Heteroaryl, wobei die Aryl-, Heterocycloalkyl- und Heteroarylgruppen unsubstituiert sind oder einen oder mehrere, unabhängig voneinander unter C_1 - C_{18} -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy ausgewählte Substituenten tragen; oder

30 R^1 für C_5 - C_8 -Cycloalkyl steht, das unsubstituiert ist oder eine oder mehrere C_1 - C_6 -Alkylgruppen trägt; oder

R^1 für 5- bis 8-gliedriges Heterocycloalkyl steht, das unsubstituiert ist oder eine oder mehrere C_1 - C_6 -Alkylgruppen trägt; oder

35 R^1 für Aryl oder Heteroaryl steht, die unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Reste tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyano, CONR⁴R^{4a}, CO₂R⁴, Arylazo und Heteroarylazo, wobei Arylazo und Heteroarylazo ihrerseits unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Reste tragen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und Cyano;

2

R^3 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht; und
 R^4 und R^{4a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl,
Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils un-
substituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten tragen, die
ausgewählt sind unter C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy
und Cyano.

5

10

15

20

25

30

35

40

3. Verwendung nach Anspruch 2, worin R^1 für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl steht, wobei die zwei zuletzt genannten Reste jeweils unsubstituiert sind oder eine, zwei, drei, vier oder fünf C_1 - C_4 -Alkylgruppe tragen.

4. Verwendung nach Anspruch 3, worin R^1 für Phenyl steht, das unsubstituiert ist oder eine, zwei oder drei C_1 - C_4 -Alkylgruppen trägt.

5. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, worin
 R^2 für Cyano, $-C(O)NR^5R^{5a}$ oder Phenyloxy steht, das einen oder mehrere
Substituenten trägt, der ausgewählt ist unter C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy,
 $-COOR^6$, $-SO_3R^6$, Halogen, Hydroxy, Carboxy, Cyano, $-CONR^5R^{5a}$ und
 $-NHCOR^5$;

R^5 und R^{5a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl,
Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils un-
substituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten tragen, die
ausgewählt sind unter C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy
und Cyano; und

R^6 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht.

6. Verwendung nach Anspruch 5, worin R^2 für Cyano steht.

7. Verwendung nach Anspruch 5, worin R^2 für $-C(O)NH_2$ steht.

8. Verwendung nach Anspruch 5, worin R^2 für Phenyloxy steht, das eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe trägt.

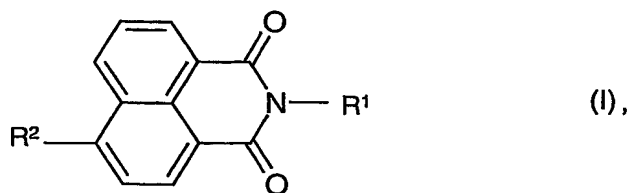
9. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche zur Stabilisierung von unbelebtem organischen Material.

10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zu schützende Material ausgewählt ist unter Kunststoffen, Kunststoffdispersionen, Lacken, photographischen Emulsionen, photographischen Schichten, menschlicher oder tierischer Haut, menschlichen oder tierischen Haaren, kosmetischen Produkten, pharmazeutischen Produkten, Reinigungsmitteln und Lebensmitteln.

11. Verwendung nach Anspruch 10 zur Stabilisierung von Kunststoffen.

3

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei der Kunststoff wenigstens ein Polymer enthält, ausgewählt unter Polyestern, Polycarbonaten, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten, Polyurethanen, Polyvinylacetalen, Polyolefinen, Polyacrylaten sowie Polymerblends der zuvor genannten Polymere und die beim innigen Vermischen wenigstens zweier der zuvor genannten Polymere genannten Reaktionsprodukte.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-8 zur Herstellung einer das ultraviolette Licht absorbierenden Schicht.
14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei die Schicht aus einer thermoplastischen Formmasse besteht.
15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei die thermoplastische Formmasse wenigstens ein Polymer enthält, ausgewählt unter Polyestern, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polyvinylacetalen, Polystyrol, Copolymeren des Styrols oder α -Methylstyrols mit Dienen und/oder Acrylderivaten sowie Polymerblends der zuvor genannten Polymere und die beim innigen Vermischen wenigstens zweier der zuvor genannten Polymere genannten Reaktionsprodukte.
16. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei wenigstens eine Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des unbelebten organischen Materials eingesetzt wird.
17. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zusammen mit wenigstens einem weiteren Lichtschutzmittel, das mindestens ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von 280 bis 320 nm aufweist.
18. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche als alleiniges Lichtschutzmittel aus der Gruppe der Naphthalinderivate mit wenigstens einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich oberhalb 320 bis 400 nm.
19. Verbindungen der Formel I



worin

R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl steht; und

4

R^2 für Cyano, $-C(O)NR^{5a}$ oder Phenyloxy steht, das einen, zwei, drei, vier oder fünf C_1 - C_{12} -Alkylgruppen trägt; und
 R^5 und R^{5a} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Aryl oder Heteroaryl stehen, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Hydroxy, Carboxy und Cyano.

5

20. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 18, worin

R^1 für C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Phenyl steht, wobei die zwei zuletzt genannten Reste jeweils unsubstituiert sind oder eine, zwei, drei, vier oder fünf C_1 - C_4 -Alkylgruppe tragen.

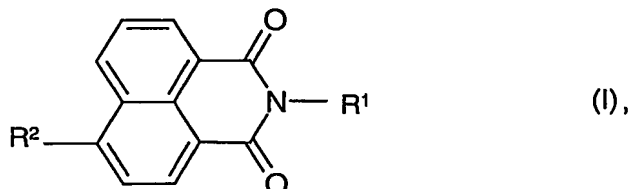
15

183/sf

Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimiden der allgemeinen Formel I

5



worin

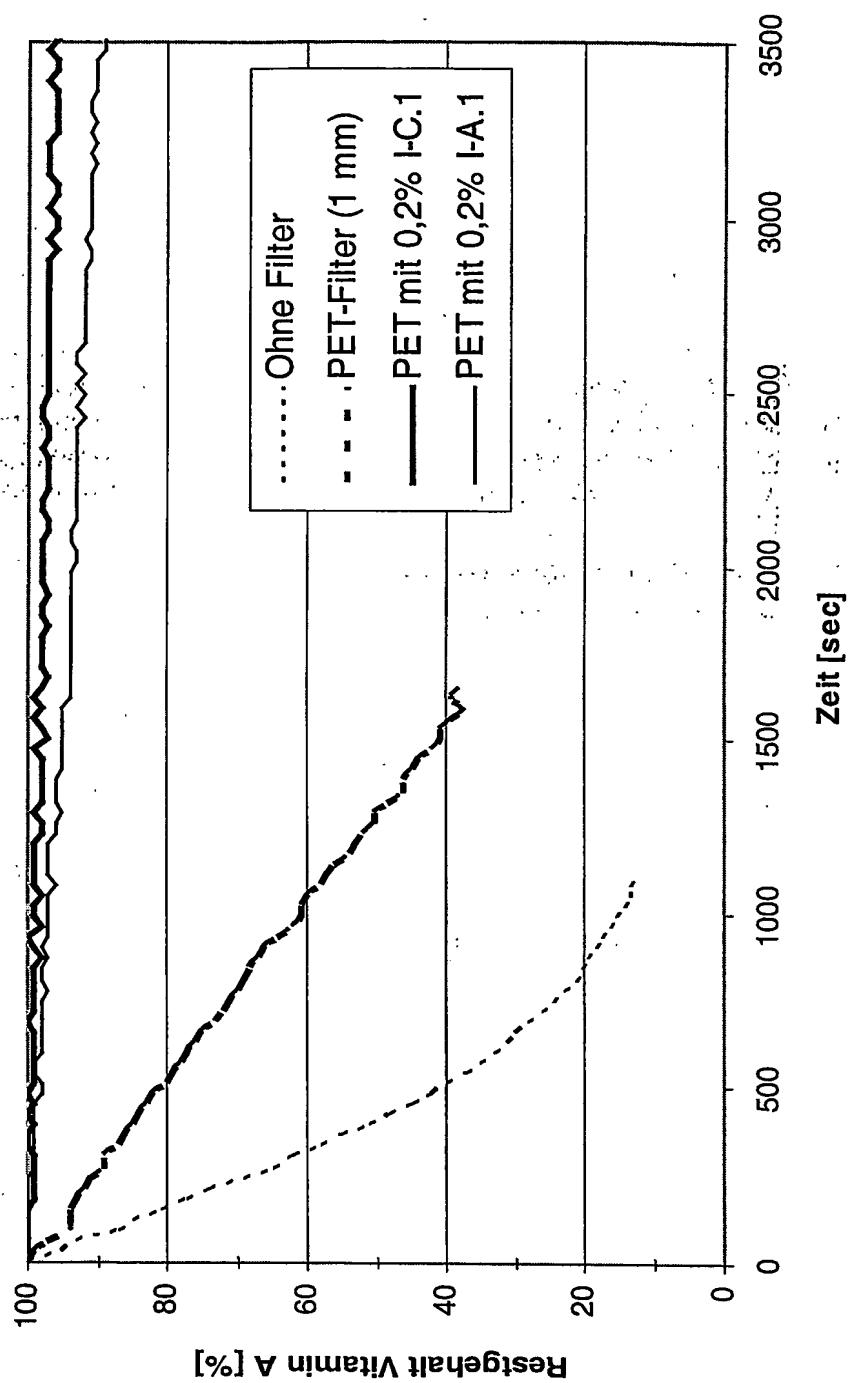
10 R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl steht; und

15 R^2 für einen Rest steht, der wenigstens ein π -Elektronensystem mit einem Kohlenstoffatom und wenigstens einem weiteren unter Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff ausgewählten Atom enthält; unter der Maßgabe, dass der Rest wenigstens ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom aufweist;

zum Schutz von organischem Material vor der schädigenden Einwirkung von Licht.

Fig. 1

Abbau von Vitamin A (ethanolische Lösung)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.